

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Departamento de Ingeniería Química y de
Materiales**



**ADSORCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS
SOBRE MATERIALES CARBONOSOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ignacio Bernabé Vírseda

Bajo la dirección de los doctores

José María Gómez Martín

Eduardo Díez Alcántara

Madrid, 2019

©Ignacio Bernabé Vírseda, 2019

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química y de
Materiales



ADSORCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS
SOBRE MATERIALES CARBONOSOS

TESIS DOCTORAL

IGNACIO BERNABE VIRSEDA

Madrid, 2019



U N I V E R S I D A D
COMPLUTENSE
M A D R I D

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. _____
con número de DNI/NIE/Pasaporte _____, estudiante en el Programa
de Doctorado _____,
de la Facultad de _____ de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

y dirigida por: _____

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a ____ de _____ de 20____

**BERNABE
VIRSEDA
IGNACIO -
Fdo.: 05299346P**

Firmado digitalmente por BERNABE
VIRSEDA IGNACIO - 05299346P
Nombre de reconocimiento (DN):
c=ES,
serialNumber=IDCES-05299346P,
givenName=IGNACIO, sn=BERNABE
VIRSEDA, cn=BERNABE VIRSEDA
IGNACIO - 05299346P
Fecha: 2019.04.24 23:14:25 +02'00'

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID

**DR. JOSÉ MARÍA GÓMEZ MARTÍN Y DR. EDUARDO DÍEZ
ALCÁNTARA**, PROFESORES DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICAN: Que el presente trabajo de investigación titulado “Adsorción de Metales Estratégicos sobre Materiales Carbonosos”, constituye la Tesis Doctoral que presenta el ingeniero **D. Ignacio Bernabé Vírseda** para aspirar al grado de *Doctor en Ingeniería Química* por la Universidad Complutense de Madrid, y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y de Materiales bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Madrid a 24 de Abril de 2019.

Fdo.: D. José María Gómez Martín

Fdo.: D. Eduardo Díez Alcántara

Esta Tesis Doctoral es la culminación de un trabajo de tres años, que no se hubiera podido llevar a cabo sin la ayuda de muchas personas, algunas de las me gustaría mencionar aquí.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis Directores de Tesis, el Dr. D. José María Gómez Martín y el Dr. D. Eduardo Díez Alcántara, por el aporte y seguimiento durante este trabajo, el cual ha sido vital para su consecución. Agradecer también la financiación económica que ha soportado esta investigación, en concreto el Ministerio de Economía y Competitividad CTQ2014-59011-R. En este punto es inevitable nombrar a todos los integrantes del Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) que me acogieron y confiaron en mí desde el principio. Quiero expresar un agradecimiento especial a los profesores José María Gómez Martín, Eduardo Díez Alcántara y Araceli Rodríguez Rodríguez, por darme la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación. También me gustaría hacer llegar un agradecimiento muy cariñoso Enrique Justo Gómez y a Ángeles Salas Aizpuru, por permitirme aprender de ellos.

Quiero agradecer en especial a todos mis compañeros doctorandos por todos los momentos compartidos, y su ayuda de la que es buena: Patricia, Diego, Carlos, Dani y Ángela. Gracias, porque no sólo me habéis hecho disfrutar al máximo de esta etapa, si no que gracias a vosotros me voy de aquí con grandes amigos que nunca olvidaré. También estoy muy agradecido con los alumnos de master con los que he tenido el privilegio de compartir experiencias: Noelia, Miguel, Coral y Cristina, gracias por vuestro apoyo y dedicación. Muchísimas gracias de corazón a todos. Por supuesto, en este contexto, no debe faltar el agradecimiento a aquellas personas que con su trabajo colaboran en hacer que todo sea posible: Quique, Ángeles, Jesús y Miguel Ángel.

Finalmente, he de agradecer a mi familia, mi pareja y a mis amigos, por animarme y ayudarme personalmente a superar esta etapa de mi vida. Gracias por animarme en los momentos de estrés y ayudarme a ver las cosas de otro modo ante la frustración.

Lo dicho, esta tesis no solo es fruto de mi dedicación sino también de vuestro apoyo. Gracias

Ignacio

“El agua es la fuerza motriz de toda la naturaleza”

Leonardo da Vinci (1452-1519)

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	11
2.1. LA IMPORTANCIA DEL AGUA	13
2.2. PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS RESIDUALES Y LEGISLACIÓN	14
2.3. METALES ESTRATÉGICOS: RECURSOS Y CONSUMO	16
2.3.1. GENERALIDADES.....	16
2.3.2. COBALTO.....	17
2.3.3. GALIO	19
2.3.4. INDIO	21
2.4. TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON METALES.....	24
2.4.1. PRECIPITACIÓN QUÍMICA.....	25
2.4.2. COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN	26
2.4.3. FILTRACIÓN CON MEMBRANAS.....	26
2.4.4. FLOTACIÓN	27
2.4.5. INTERCAMBIO IÓNICO	28
2.4.6. MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS	28
2.4.7. ADSORCIÓN	29
2.5. ADSORCIÓN.....	31
2.5.1. CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	35
2.5.1.1. Modelos cinéticos	36
2.5.1.2. Modelos difusionales	37
2.5.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	38
2.5.3. OPERACIÓN EN CONTINUO	41
2.6. ADSORBENTES.....	44
2.6.1. BIOADSORBENTES	45
2.6.2. MATERIALES CARBONOSOS	46
2.6.3. OTROS ADSORBENTES	61
2.7. TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN Y EXTRACCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS.....	62
2.7.1. EXTRACCIÓN Y PRE-CONCENTRACIÓN DE METALES	63
2.7.1.1. Intercambio iónico.....	64
2.7.1.2. Extracción líquido-líquido	64
2.7.1.3. Hidrometalurgia	65
2.7.1.4. Biohidrometalurgia	66
2.7.2. RECUPERACIÓN Y PURIFICACIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA	67
2.7.2.1. Pirohidrometalurgia.....	67
2.7.2.2. Cementación.....	68
2.7.2.3. Electroquímica	68
2.7.3. RECUPERACIÓN DE LAS ESPECIES PREVIAMENTE ADSORBIDAS EN MATERIALES CARBONOSOS.....	70

2.8. ESTUDIOS PREVIOS DE ADSORCIÓN DE COBALTO, GALIO E INDIO.....	71
2.9. OBJETO Y ALCANCE	73
2.10. BIBLIOGRAFÍA.....	76
3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS	89
3.1. MATERIALES	91
3.1.1. ADSORBENTES COMERCIALES	91
3.1.2. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS	91
3.1.3. MODIFICACIÓN DE ADSORBENTES Y AGLOMERACIÓN.....	91
3.1.4. ADSORCIÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS	92
3.1.5. ANÁLISIS DE MUESTRAS	92
3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	93
3.2.1. SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO MESOPOROSOS DESORDENADO (DMC)	93
3.2.2. FUNCIONALIZACIÓN DEL CARBÓN SINTETIZADO	95
3.2.3. AGLOMERACIÓN DEL CARBÓN SINTETIZADO	96
3.2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES	97
3.2.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	102
3.2.5.1. Ensayos en discontinuo	102
3.2.5.2. Ensayos de regeneración	107
3.2.5.3. Ensayos en continuo.	108
3.3. BIBLIOGRAFÍA	112
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	114
4.1. CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES	116
4.1.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL.....	117
4.1.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	120
4.1.3. CARACTERIZACIÓN DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL.....	122
4.1.3.1. Potencial Z.....	122
4.1.3.2. Espectroscopía infraroja por transformada de Fourier (FT-IR)	124
4.1.3.3. Termogravimetría	128
4.2. ESTUDIOS EN DISCONTINUO.....	133
4.2.1. ADSORCIÓN DE IONES DIVALENTES: COBALTO.....	134
4.2.1.1. Estudio cinético de adsorción de cobalto.	134
• Ajuste a modelos cinéticos	137
• Ajuste a modelos difusionales	140
4.2.1.2. Isotermas de adsorción de cobalto	144
4.2.1.3. Estudio de las condiciones de adsorción: Cobalto	151
• Influencia de la dosis de adsorbente.....	151
• Influencia del tamaño de partícula.....	153
• Influencia de la temperatura.....	155
• Influencia de la velocidad de agitación	157
• Influencia del pH.....	159
• Influencia de la fuerza iónica	166
4.2.1.4. Ensayos de recuperación de Co^{2+}	168
4.2.1.5. Resumen de ensayos de adsorción con cobalto.	171

4.2.2. ADSORCIÓN DE CATIONES TRIVALENTES: GALIO E INDIO	172
4.2.2.1. Estudio cinético de la adsorción de galio e indio.....	173
• Ajuste a modelos cinéticos	175
• Ajuste a modelos difusionales	177
4.2.2.2. Isoterma de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} en MCO1.	182
4.2.2.3. Estudio de condiciones de operación sobre adsorción de Ga^{3+} e In^{3+}	188
• Influencia de la dosis de adsorbente.....	188
• Influencia de la temperatura (Estudio termodinámico)	190
• Influencia de la fuerza iónica	193
• Influencia del pH.....	196
4.2.2.4. Estudio de pre-concentración de Ga^{3+} e In^{3+}	200
4.2.3. COMPARATIVA DE LA ADSORCIÓN DE COBALTO, INDIO Y GALIO	204
4.2.3.1. Comparación de isotermas y mecanismo de adsorción.....	204
4.2.3.2. Comparación de las condiciones óptimas de adsorción para cada especie	206
4.2.3.3. Comparación de la recuperación de cada especie	210
4.2.4. ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE GALIO EN DISCONTÍNUO: SIMULACIÓN DE AGUA REAL DEL PROCESO BAYER.....	211
4.2.5. ESTUDIOS PREVIOS PARA IMPLANTACIÓN EL LECHO FIJO	215
4.2.5.1. Caracterización de CH-MCO1.....	215
• Caracterización de sus propiedades texturales	215
• Caracterización química	219
4.2.5.2. Ensayos en “batch” con CH-MCO1.....	225
• Cinética de adsorción.....	225
4.2.5.3. Isoterma de adsorción de Co^{2+} en CH-MCO1.....	230
4.2.5.4. Estudio de ciclos sucesivos de adsorción-desorción.....	234
4.3. ESTUDIOS EN LECHO FIJO.....	235
4.3.1. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE ADSORCIÓN EN LECHO FIJO	240
4.3.2. ESTUDIO DE VARIACIÓN DE PARÁMETROS	250
4.3.2.1. <i>Estudio de la variación de concentración de Co^{2+} en la corriente de entrada</i>	250
4.3.2.2. <i>Estudio de la variación de masa de adsorbente</i>	253
4.3.2.3. <i>Estudio de la variación de caudal volumétrico</i>	256
4.3.2.4. <i>Estudio de variación del tamaño de partícula</i>	258
4.3.3. AJUSTE A MODELOS	261
4.3.4. ESTUDIO DE LA REGENERACIÓN DEL LECHO Y RECUPERACIÓN DE COBALTO.....	266
4.3.5. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN SUCESIVOS	270
4.4. BIBLIOGRAFÍA.....	272
5. CONCLUSIONES	279
6. RECOMENDACIONES	283

1. RESUMEN

RESUMEN

El presente trabajo es parte de la línea de investigación desarrollada por el grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid. Esta línea se enmarca en el tratamiento de efluentes acuosos orientado no sólo a la eliminación, sino también a la recuperación de metales estratégicos (Cobalto, galio e indio) presentes en aguas procedentes de la industria minera. Esta actividad se ha desarrollado dentro del proyecto REMEWATER, financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2014-59011-R).

El agua es un recurso clave para la vida y todo tipo de actividad. Sin embargo, la industria es responsable de que la calidad de las aguas haya disminuido debido al vertido incontrolado. De hecho, la concentración de iones metálicos en aguas industriales es considerable, en concreto, existe un creciente interés en los llamados “metales estratégicos”. Se considera metal estratégico cualquier especie metálica con un amplio impacto económico debido al amplio abanico de aplicaciones y su escasez. Ejemplos claros son los metales cobalto, galio e indio.

Estos tres metales se encuentran en la naturaleza como impureza en menas de zinc y bauxita. En consecuencia, desde la misma industria se proponen diferentes tecnologías para la recuperación de estos metales estratégicos, como pueden ser la extracción líquido-líquido y el tratamiento electroquímico. En cambio, estas presentan el principal problema de que requieren el condicionamiento de la corriente y pre-concentración de estos metales estratégicos, lo cual supone un elevado impacto y coste.

De entre todas las técnicas disponibles se propone la adsorción como alternativa, ya que es un proceso que permite el tratamiento de contaminantes en disolución acuosa, buena implantación a gran escala, baja sensibilidad a tóxicos y sus costes son relativos, dependiendo principalmente del coste del adsorbente. Se propone entre todos los posibles adsorbentes los materiales carbonosos, porque estos disponen de una elevada afinidad para retener iones metálicos en disolución. Entre todos los materiales carbonosos se emplea carbón activado, debido a la elevada superficie específica que presenta y a su vez

porque a través de su activación se puede modificar su química superficial para promover la adsorción de especies iónicas. Los adsorbentes empleados en este estudio son: carbón comercial F-400 y varios carbones activos mesoporosos sintetizados en el laboratorio empleando el método de réplica, usando sacarosa como fuente de carbono y gel de sílice como plantilla. Estos adsorbentes fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas: isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, potencial Z, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía infraroja por transformada de Fourier (FT-IR) y termogravimetría.

En primer lugar, se procede a realizar los ensayos en discontinuo en termo bloque y en condiciones controladas. Se evalúa la cinética de adsorción para cada material ensayado, teniendo en cuenta los diagramas de especiación del cobalto, galio e indio. En primer lugar, destaca la diferencia en la velocidad de adsorción empleando carbón comercial y los carbones activados mesoporosos, ya que estos alcanzan el equilibrio en 4 días y 15 minutos, respectivamente. Esto es debido los amplios tamaños de poro promedio que presentan los carbones mesoporos sintetizados, en comparación con el comercial. A su vez las capacidades de adsorción de los carbones mesoporosos sintetizados para la adsorción de cobalto, galio e indio, son mayores que las del carbón comercial. Esto es consecuencia de la gran cantidad de grupos oxigenados que disponen su superficie los carbones mesoporosos sintetizados. Los carbones MCO1 y MCSG60-A, son seleccionados como los mejores adsorbentes de estas especies iónicas (Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+}) debido a que contienen grupos fenólicos que presentan alta afinidad a adsorber estos cationes.

A su vez se procede a estudiar la isoterma de adsorción de cobalto, galio e indio para estos materiales. El que presenta mayores capacidades de adsorción es el carbón MCO1, describiendo una isoterma de tipo H-4 de alta afinidad en el caso del cobalto y el galio, mientras que, para el indio, este describe una isoterma tipo L-2 en monocapa. Incluso empleando el adsorbente anteriormente mencionado, este llega a unas capacidades máximas de adsorción de 0,076; 0,093 y 0,078 mmol/g, para cobalto, galio e indio, respectivamente. Es por eso mismo que también se concluye que el adsorbente MCO1 tiene una mayor afinidad a adsorber galio que cobalto e indio, debido principalmente a

que, de estas tres especies, los iones de galio presentan mayor naturaleza catiónica que los de cobalto e indio.

Posteriormente se procede al estudio de las condiciones de adsorción (la dosis de adsorbente, el tamaño de partícula, la temperatura, la fuerza iónica, y el pH ya sea controlado con una disolución tampón o libre) para cada uno de los tres iones metálicos ensayados (Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+}). La temperatura no afecta notoriamente al proceso de adsorción de estos tres iones empleando carbón activado mesoporoso, ya que en un rango comprendido entre 25 y 75 °C, no cambia su capacidad más de un 8 %. Además, los parámetros termodinámicos demuestran que en estos ensayos la adsorción es principalmente por fuerzas electrostáticas. Esto a su vez es coherente con el hecho de que el proceso de adsorción de estos iones sobre los adsorbentes empleados en este estudio es muy dependiente del pH y la fuerza iónica. El pH es el parámetro que más influye en el proceso, llegando incluso a disminuir la capacidad de adsorción de cobalto y galio un 70 %, para pH ácido (En torno a 1,5). En el caso de la fuerza iónica, cuando esta aumenta 95 mM (usando NaCl) impide la adsorción de los iones metálicos en disolución, incluso llegando a disminuir un 68 % la adsorción de indio sobre MCO1.

Posteriormente se procede a realizar ensayos de recuperación de estas especies iónicas. Para ello se parte de diferentes disoluciones ácidas de HF y HNO_3 , a diferentes valores de pH. Estos permiten la recuperación de los cationes metálicos previamente adsorbidos sobre carbones mesoporosos, siendo efectiva y rápida, llegando incluso a recuperarse el 98 % del cobalto previamente adsorbido, y entorno a un 82 % para el caso del galio y del indio. Disminuyendo el volumen de disolución regeneradora a una octava parte, se alcanza una concentración suficiente como para facilitar la recuperación de estos iones por otros procesos implantados en la industria. Se estudia la adsorción de galio en una simulación de agua real del proceso Bayer, demostrándose que no son eficientes para separar el Ga^{3+} del Al^{3+} que contiene la matriz, debido a que estos adsorbentes no ofrecen buena selectividad. Con lo que habría que modificar la química del material para mejorar la selectividad de estos iones.

Antes de realizar estudios de adsorción de cobalto en lecho fijo también se procede a la aglomeración de este carbón pulvurulento para evitar problemas de hidrodinámica en la columna. Y a su vez se realizan ensayos en discontinuo a cerca de la estabilidad de su capacidad de adsorción para ciclos sucesivos de adsorción-desorción. En primer lugar, la aglomeración con quitosan, permite conseguir un carbón granulado con una capacidad muy parecida al del carbón sin aglomerar, y que presenta una capacidad muy estable en ciclos sucesivos de adsorción y desorción, ya que para 6 ciclos sucesivos su capacidad disminuye menos de un 8 %. Finalmente se procede a los ensayos en lecho fijo de adsorción de cobalto empleando el adsorbente aglomerado (CH-MCO1), se observa que no existe resistencia a la difusión de materia externa e interna significativas en el lecho. Pero en cambio, la efectividad del lecho es pequeña, a pesar de que se alcancen capacidades de adsorción semejantes a las obtenidas en los ensayos en discontinuo, lo cual es consecuencia de la elevada porosidad del lecho de adsorción, provocando mucho volumen muerto. La regeneración del lecho empleando una disolución regeneradora de HNO_3 pH1,5 es totalmente viable, ya que alcanza una eficiencia del 90 %. Incluso, este adsorbente permite la reutilización del lecho, ya que la capacidad de adsorción del mismo en tres ensayos sucesivos de adsorción-desorción, disminuye menos de un 5%.

SUMMARY

1. INTRODUCTION

Nowadays, industrial activity is leading to an increase in the concentration of some metals in water, such as cobalt, zinc, copper, nickel, and chromium (Koby et al. 2005). Among all of them, there is an increasing concern about the removal and recovery of some of them, called “strategic metals” not only because of their toxicity but also due to the increase in their high consumption and scarcity (Alloway and Ayres 1993). Cobalt is mainly used in rechargeable battery electrodes and in superalloys, which are used to make parts for gas turbine engines. Gallium is mainly used for light emitting diodes (LED), solar cells and photoelectronic devices. Indium is used in the manufacturing of alloys, semiconductors and liquid crystal display screens (LCD) and DVD players. These metals are presented in nature as impurities of zinc ores and bauxite, which is the main source of gallium.

Moreover, there are implemented technologies in the industry to recover cobalt, gallium, and indium, which are: solvent extraction and electrochemical treatment. However, these require the pre-concentration of these metals in the water solution, which means high costs and environmental damage (Hassanien et al. 2017). For this reason, during my thesis, it is proposed adsorption as an alternative to pre-concentrate this trace metals and favour its recovery by other implemented technologies. As well as this, carbonaceous materials are proposed as good adsorbents, because of their porous and disorganized structure, which contributes to their large surface area. They also contain a large number of oxygenated groups: phenolic, carboxyl, and carbonyl, which promote the adsorption phenomena. Furthermore, this material allows the treatment in industrial scale and shows good affinity to adsorb metal ions in aqueous solutions (Barczak et al. 2015; Kyzas et al. 2016). However, the dominance of micropores in their structure hinders material diffusion. For this reason, in order to overcome this drawback, more attention has been recently devoted to a new kind of carbon-based materials, such as ordered mesoporous carbons. Ordered mesoporous carbons have uniform pore sizes, as well as large pore volumes. The main objectives of this study are the adsorption and pre-concentration of cobalt, gallium, and indium from water using mesoporous activated carbons synthesized in the laboratory. Also, the influence of temperature, adsorbent dosage, pH and ionic strength, over the adsorption process was tested. Moreover, the recovery of these metals to pre-concentrate them has been tested with acid solutions. As well as this, its capacity was evaluated in successive adsorption-desorption cycles. The adsorption of gallium was tested using a simulation of Bayer liquor, in order to know its selectivity to retain gallium. Finally, the cobalt adsorption using agglomerated mesoporous activated carbon was tested.

2. MATERIALS AND METHODS

All synthesized mesoporous activated carbons (MCSG60A and MCO1) were synthesized by replica method, which involves the pyrolysis of a carbonaceous precursor, followed by physical activation which occurs at a high temperature in a slight oxidant atmosphere and promotes the presence of oxygenated groups. All adsorption experiments were performed in batch mode, concisely with Eppendorf tubes, by orbital agitation using a temperature controller Thermomixer Comfort. The concentration of this metal ion in samples was measured by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), using an AA-7000

Shimadzu equipment. The adsorbent regeneration was tested using HF and HNO₃ solutions.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of carbonaceous materials

Regarding their characterization, mesoporous activated carbons (MCSG60B, MCSG60A, MCO1, and CH-MCO1) have a large mesoporous surface and big media pore sizes between 50 and 270 Å, depending on their synthesis conditions. Regarding their surface chemistry, it is plenty of carboxylic and phenolic groups that promote the cation adsorption, as shows their FT-IR and thermogravimetric analysis. This is related to their superficial charge, which according to the potential Z, their surfaces are highly negatively charged. However commercial carbon F-400 is highly microporous, with an average pore size of 16 Å, less oxygenated groups on its surface than synthesized mesoporous carbons.

3.2. Bath adsorption experiments

3.2.1. Kinetics

The adsorption of cobalt, gallium, and indium on mesoporous activated carbons is efficient and fast, reaching equilibrium in 15 minutes and adsorbing around a 90-95 % of the initial cation concentration in the solution. However, their kinetic adsorption using F-400 is slow and less efficient, with a cobalt adsorption rate of 85 % in the same conditions, and reaching equilibria in 4 days. Even, for gallium and indium adsorption, F-400 is not suitable for the process. Pseudo-second order model describes properly the adsorption process for all carbonaceous adsorbents tested. MCO1 has been chosen due to both milder synthesis conditions and adsorption capacity. Moreover, the diffusional model of Bangham and Weber and Norris model proves that the material diffusion inside F-400 is the controlling step. On the contrary, for mesoporous activated carbons, the intraparticle diffusion does not hinders the process.

3.2.2. Adsorption isotherms

The mesoporous materials synthesized in the laboratory have high affinity to adsorb cobalt, gallium and indium ions, gallium and indium ions in the information. Regarding Giles classification, they show an adsorption isotherm H-4 type depending on proving multilayer disposition of gallium and cobalt on the adsorbent. Nevertheless, indium shows an isotherm L-2 type, associated with a monolayer disposition of ion on the

adsorbent surface. For instance, the cation adsorption using MCO1 as absorbent reaches a maximum capacity of 0.076; 0.093 y 0.078 mmol/g, for cobalt, gallium, and indium, respectively.

3.2.3. Thermodynamic study

The cobalt, gallium, and indium adsorption process on mesoporous activated carbons is not influenced by temperature since its capacity decreases less than an 8 %. This is related to the adsorption mechanism, which is mainly due to electrostatic forces, as proves the thermodynamic parameters.

3.2.4. pH influence

Regarding the effect of the operating conditions over the cobalt, gallium and indium adsorption, it is pH dependent, since its adsorption capacity even decreases around a 70%, if the initial pH is varied from 3 to 1.5.

3.2.5. Ionic strength influence

The ionic strength (FI) hinders cation adsorption onto MCO1, even decreasing its capacity around 68 % when the FI increases 95 mM, due to a competitive effect. Furthermore, if the Na₂HPO₄/citric acid buffer is added to the solution (25mM), the gallium adsorption decreases a 78%.

3.2.6. Recovery and successive adsorption-desorption cycles experiments

As for the recovery and concentration of cobalt, gallium, and indium, it is used acid solutions of HNO₃ and HF. The results show that the acid solution of HNO₃ (pH 0.5) recovers the 98, 83 and 82 % of the Co²⁺, Ga³⁺ and In³⁺ adsorbed, respectively. It is possible to concentrate these ions by decreasing the volume of regenerative solution to the eight-part. For instance, the gallium recovered is concentrated seven times, reaching a concentration around 250 mg/L by decreasing the volume of regenerative solution. This concentration enough to facilitate its recovery by solvent extraction. Moreover, it is tested the tendency of the cobalt adsorption capacity of the best adsorbent agglomerated (CH-MCO1) in successive cycles of adsorption-desorption. The results proved that its capacity decreases a 5 %. Thus, this material is suitable for its recycling in order to recover more metal ions.

3.2.7. Real water simulation

Regarding bibliography, a simulation of Bayer liquor was prepared, since it is the main source of gallium. However, the high concentration of Al^{3+} , which is even 116 times the gallium concentration, hinder the gallium adsorption process. Thus, the material studied is not selective. As a matter of fact, the concentration of gallium does not reach enough concentration to facilitate its recovery, despite following the same procedure followed during the pre-concentration steps assayed previously.

3.2.8. Fixed bed studies

For fixed-bed cobalt adsorption studies, the influence of the operating conditions: initial cobalt concentration, volumetric flow rate, adsorbent mass, and particle size is evaluated. As adsorbent it is used the agglomerated carbon CH-MCO1, reaching similar capacities to those obtained in batch mode. There are no resistances to the internal or external material diffusion. But results show that there are preferential channels and the flow is not fully developed, which decreases the effectiveness of the bed. Moreover, the fixed bed regeneration is reached using a regenerative solution of HNO_3 pH 1.5, since it reaches a recovery efficiency of 90 %. Thus, the reuse of the bed is totally viable, since its adsorption capacity in three successive adsorption-desorption tests decreases less than 5%.

2. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

2.1. LA IMPORTANCIA DEL AGUA

El agua es una sustancia de gran importancia para la vida con excepcionales propiedades, las cuales son consecuencia de su estructura molecular. Es una molécula sencilla formada por tres pequeños átomos, uno de oxígeno y dos de hidrógeno unidos por enlaces covalentes muy fuertes que hacen que la molécula sea muy estable. Fueron Lavoisier (1743-1794) y Cavendish (1731-1810) quienes demostraron que la molécula de agua está formada por hidrógeno y oxígeno. Esta molécula tiene una distribución de densidad electrónica irregular, pues el oxígeno es muy electronegativo y atrae los electrones de ambos enlaces covalentes, concentrándose una elevada densidad electrónica en su entorno, mientras que en los hidrógenos se da una ausencia de la misma. La molécula tiene una geometría angular (105°), lo que le permite actuar con otras moléculas de agua, a través de puentes de hidrógeno, como se observa en la Fig. 2.1, donde se representa su estructura y las interacciones entre moléculas de agua (Carbajal y Gonzales 2013).

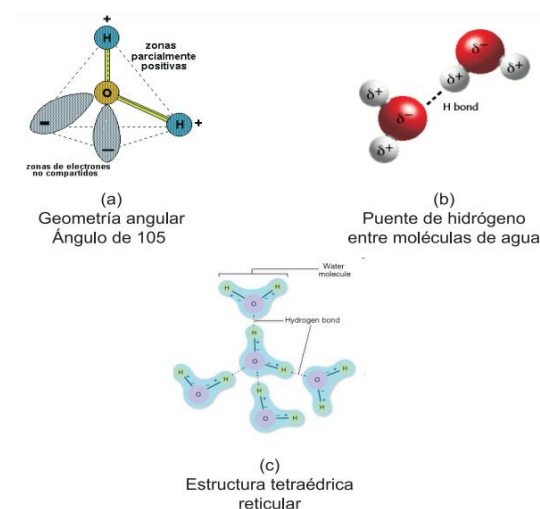


Fig. 2.1: estructura e interacciones de la molécula de agua.

Debido a los enlaces de hidrógeno que se establecen entre estas moléculas, el agua presenta elevados puntos de fusión y ebullición, además de un elevado calor específico, lo que le confiere buenas propiedades como amortiguador térmico, manteniendo la temperatura corporal constante. Todos los seres vivos están formados en su mayoría por agua y, de hecho, casi la totalidad de las reacciones químicas producidas en nuestro interior se realizan en medio acuoso, ya que además tiene buenas propiedades como

disolvente. El transporte de nutrientes y la excreción de sustancias de desecho también se realizan en medio acuoso. Tal y como escribió Hildreth Brian *“Un hombre puede vivir días sin comer, pero sólo unos 2-5 días sin agua”*. Podríamos perder casi toda la grasa y la proteína del cuerpo, pero seguiríamos vivos, en cambio la pérdida de tan sólo un 1-2% del agua corporal afecta a la termorregulación, al sistema cardiovascular, limita notablemente la capacidad física y mental; e incluso puede provocar la muerte (Brian 1962).

El agua es un bien común que no sólo es la base de la vida, sino que se emplea en una gran variedad de actividades industriales; es por ello que este recurso requiere una buena gestión, ya que la escasez del mismo afectaría negativamente a la industria ya la subsistencia de todas las especies en la Tierra (UNESCO 2018).

2.2. PROBLEMÁTICA DE LAS AGUAS RESIDUALES Y LEGISLACIÓN

El agua es un recurso base para el desarrollo de la humanidad, además de ser el soporte de cualquier forma de vida en nuestro planeta y para nuestra sociedad; de hecho, el uso global del agua se ha multiplicado por seis en los últimos 100 años (Wada et al. 2016). Una de las mayores problemáticas a las que se enfrenta la sociedad hoy en día es atajar la escasez de agua apta para consumo humano. Actualmente más de 2.000 millones de personas carecen de acceso al agua potable y, debido al rápido crecimiento de la población mundial, se prevé que la demanda de agua aumente un tercio para el año 2050. Además, la tendencia acelerada al consumo y el incremento significativo del uso del agua en la industria, hacen necesario mejorar la gestión de este recurso. A su vez el cambio climático agota este recurso en ciertas zonas del planeta: en la actualidad se estima que casi la mitad de la población mundial (3.600 millones de personas) viven en áreas con riesgo de escasez de agua al menos un mes al año, y la cifra podría llegar a alcanzar entre 4.800 y 5.700 millones de personas en 2050. Como ejemplo, desde el año 1900 se ha perdido entre el 64 y el 71% de la superficie mundial de los humedales naturales del planeta (UNESCO 2018).

La gestión de las aguas residuales industriales contribuye a alcanzar un consumo sostenible del agua y a la regeneración ambiental. Se estima que el 80% de estas aguas se libera al medio ambiente sin un tratamiento previo, impactando sobre la salud humana y los ecosistemas (UNESCO 2018). Las aguas industriales contienen una amplia gama de contaminantes, que en su mayoría requieren de tratamientos no convencionales para su tratamiento, ya sea por su naturaleza química o porque su concentración es elevada. Por esto mismo, este tipo de aguas deben tratarse convenientemente antes de verterse a la red colectora de aguas urbanas, cumpliendo la ley que regula el vertido de agua industriales en la red de saneamiento.

Por eso mismo las instituciones proponen una legislación relativa al vertido de aguas residuales cada vez más estricta, tanto en lo referido al volumen como a la naturaleza y concentración de estos contaminantes. La normativa vigente en materia de aguas se encuentra dispersa en una gran variedad de herramientas legislativas a nivel europeo (directivas), nacional (reales decretos, órdenes, etc.) y autonómico (leyes y decretos legislativos). La directiva 2008/1/CE, relativa a la prevención y control integrado de la contaminación, la cual sustituye a la directiva 96/6/CE, rige las obligaciones que se debe cumplir en todo tipo de actividad industrial con un elevado potencial de contaminación.

Actualmente existen muchas restricciones en el vertido de metales. Ello es debido, además de a su toxicidad, a que se acumulan en la cadena alimenticia, afectando a la biodiversidad ya la sociedad. Según el Real Decreto 1620/2007, el agua regenerada no debe sobrepasar una concentración de cobalto superior a 0,05 mg/L. La legislación con respecto al indio y el galio en aguas residuales es escasa, ya que su concentración en las aguas es casi despreciable, debido a su escasez, puesto que en la naturaleza aparecen mayoritariamente como impurezas de menas de zinc y aluminio (Sahlström et al. 2017). En la Tabla 2.1 se representa la concentración límite establecida por el Real Decreto 1620/2007 en función del metal.

Tabla 2.1: limitaciones de concentración de metales en aguas residuales Real Decreto 1620/2007.

Metal	Concentración en agua regenerada (mg/L)
Sodio	137,9
Arsénico	0,1
Berilio	0,1
Cadmio	0,01
Cobalto	0,05
Cromo	0,1
Cobre	0,2
Manganeso	0,2
Molibdeno	0,01
Níquel	0,2
Selenio	0,02

2.3. METALES ESTRATÉGICOS: RECURSOS Y CONSUMO

2.3.1. Generalidades

Hoy en día, la actividad industrial, principalmente de la industria minera y la fabricación de dispositivos electrónicos, está causando un aumento creciente en la concentración de metales pesados, como cobalto, zinc, cobre, níquel y cromo en agua. Los metales pesados tienen un efecto nocivo sobre la fisiología humana y otros sistemas biológicos cuando exceden ciertos niveles de tolerancia. A su vez, no son biodegradables y tienden a acumularse en organismos vivos, causando diversas enfermedades y trastornos (Koby et al. 2005).

Entre los 72 elementos de la tabla periódica que son metálicos, se consideran “metales estratégicos” aquellos que, debido no sólo a su elevado consumo, sino también a su escasez en la corteza terrestre y su dificultad de extracción por los métodos convencionales, tienen un alto valor de mercado. Los metales estratégicamente importantes son principalmente los elementos conocidos como tierras raras, los elementos

del grupo del platino y otros elementos de vital importancia como cobalto, galio, indio, nio y litio. Los metales estratégicos se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas en las cuales se sustenta la sociedad, con lo que la escasez de los mismos conllevaría un impacto económico bastante fuerte. Los países que más consumen estos metales, como Japón y Alemania, son más vulnerables debido a que por su estructura industrial dependen de estos metales (House of Commons Science and Technology Committee 2011). Concretamente, el cobalto, el indio y el galio son metales estratégicos a tener en cuenta, ya que como se observa en la Fig. 2.2, su importancia económica y riesgo de escasez son elevados (European Commission 2010).

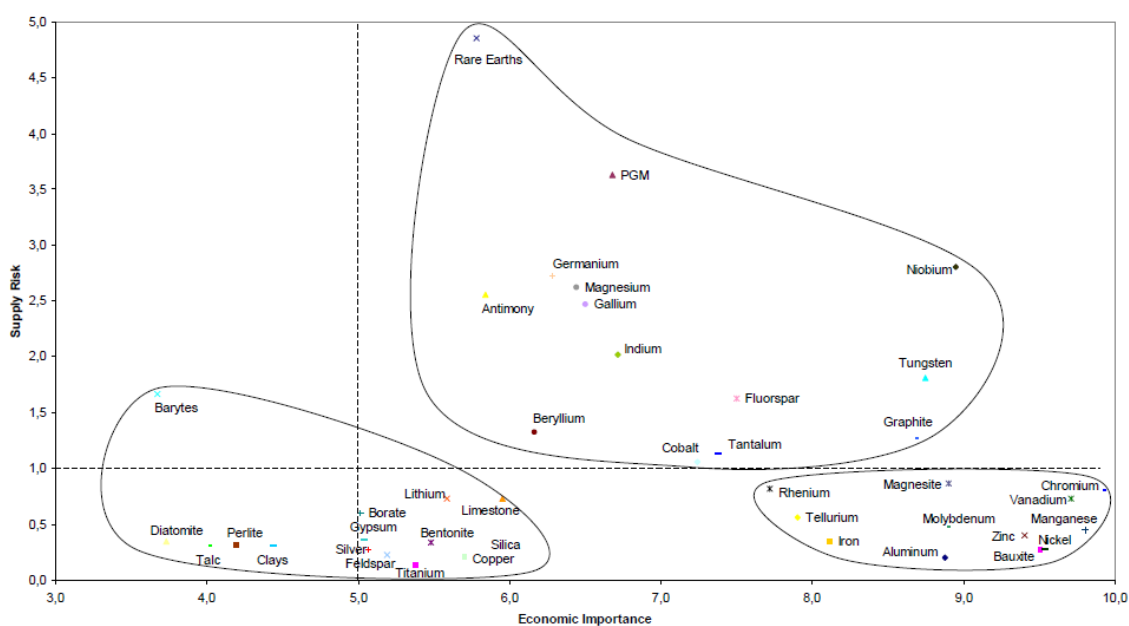


Fig. 2.2: Clasificación de metales estratégicos dependiendo de su importancia económica y escasez (European Commission 2010).

2.3.2. Cobalto

El cobalto es un metal gris plateado duro, de la primera serie de transición del Grupo 9 de la tabla periódica. Es un elemento relativamente raro en la corteza terrestre con una concentración de aproximadamente 25 µg/g. Este metal es esencial en pequeñas cantidades para los seres humanos y otros mamíferos, ya que es un componente que estimula la formación de vitamina B12. También es un elemento esencial para el crecimiento de muchas algas marinas, incluyendo diatomeas, crisófitas y dinoflagelados; y es requerido por microorganismos para la fijación de nitrógeno. Sin embargo, en concentraciones altas, el cobalto es tóxico para los humanos y para el resto de seres vivos (Nagpal et al. 2004). En medio acuoso, al igual que todos los iones, presenta un radio de

solvatación, ya que en su forma iónica interactúa con las moléculas de H_2O del medio. El cobalto dispone de un diámetro de solvatación de $8,46 \text{ \AA}$ para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Pavel et al. 2005).

A su vez se debe considerar el diagrama de especiación del cobalto (Fig. 2.3), el cual marca la estabilidad de ese ion en disolución. En él se puede apreciar que este metal precipita por formación de hidróxido ($\text{Co}(\text{OH})_2$) para valores de pH superiores a 7,5-8,0 (Manohar et al. 2006).

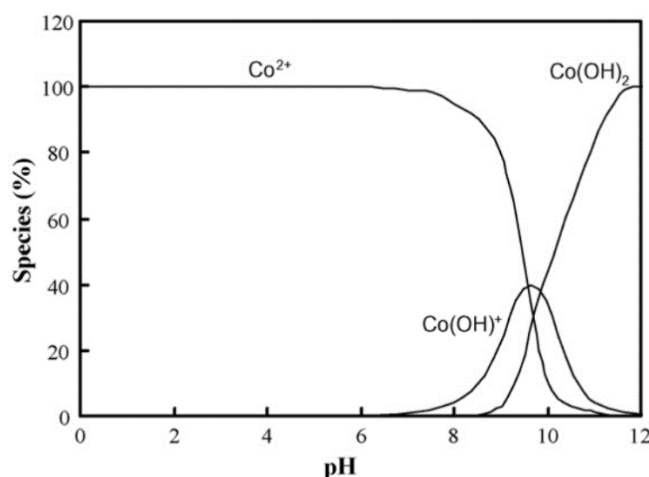


Fig. 2.3: Diagrama de especiación del cobalto (Manohar et al. 2006).

El cobalto se considera un metal estratégico no solo porque su consumo en la industria es alto, sino también debido a su escasez. Se usa principalmente en electrodos de baterías recargables y en aleaciones de alta resistencia, empleadas para fabricar piezas para motores de turbina de gas. También este metal se emplea en baterías, imanes y catalizadores resistentes a la corrosión y al desgaste, neumáticos radiales, airbags en automóviles, y en medios de grabación magnéticos.

En cuanto a su producción, es menor que su demanda. La demanda de cobalto tiende a aumentar cada año (por ejemplo, en 2015 aumentó en 7.000 t un 8% con respecto al año anterior). A su vez hay que tener en cuenta que, en 2016, el reciclaje de cobalto sólo fue del 30% en comparación con su consumo (U.S. Geological Survey 2017). Congo (Kinshasa) es el principal extractor de cobalto, suministrando la mitad de la producción del mundo. Este metal se obtiene como un subproducto de la industria minera de zinc, cobre y níquel. En torno a las minas de extracción de estas menas, se producen muchos

conflictos y se violan los derechos humanos y laborales. De hecho, aproximadamente 40.000 niños trabajan sin ningún equipo de protección (Scheele et al. 2016).

Se ha considerado la posible sustitución de este metal por otros componentes; sin embargo, esto daría lugar a una pérdida en el rendimiento del producto. Los sustitutos podrían ser ferritas de bario o estroncio, neodimio-hierro-boro o aleaciones de níquel-hierro en imanes; cerio, hierro, plomo, manganeso o vanadio en pinturas; aleaciones cobalto-hierro-cobre o hierro-cobre en herramientas de diamante; aleaciones o cerámicas basadas en níquel en motores a reacción; níquel en catalizadores de petróleo y rodio en catalizadores. En cuanto al precio del cobalto en el mercado global, en 2017 se estimó en tono a 26,6 \$/kg (U.S. Geological Survey 2018).

2.3.3. Galio

El galio se encuentra en el grupo 13 de la tabla periódica, con un número atómico de 31. Dicho metal tiene una apariencia azul plateada, formando un espejo brillante. Su comportamiento químico es parecido al del aluminio, ambos son anfóteros, pero el galio es menos electropositivo, lo cual puede estar relacionado con la presencia de un conjunto lleno de orbitales 3d en su estructura atómica. Las propiedades físicas inusuales del galio metálico surgen de su estructura cristalina única, que consta de unidades Ga_2 dispuestas en conjuntos deformados de anillos hexagonales (Banger 2015). Respecto a su toxicidad, el galio en forma de GaAs es tóxico a concentraciones mayores a 0,01 μM . El galio en disolución acuosa puede interferir con la absorción de calcio en los huesos y, a su vez es un potente inhibidor de la síntesis de proteínas y enzimas. El galio también parece inhibir la síntesis de ADN por su acción sobre la enzima ribonucleótido reductasa, además de causar depresión de la médula ósea (Yang y Chen 2003). El ion Ga^{3+} en medio acuoso interactúa con las moléculas de disolvente, de modo que se asocia en forma de esfera de solvatación ($[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). El diámetro de esta esfera de solvatación es de 9,4 Å (Nightingale 1959).

Se debe considerar también su diagrama de especiación (Fig. 2.4) en el cual se puede apreciar que precipita en forma de hidróxido de galio ($\text{Ga}(\text{OH})_3$) si el pH es superior a 3,2 (Bahri et al. 2016).

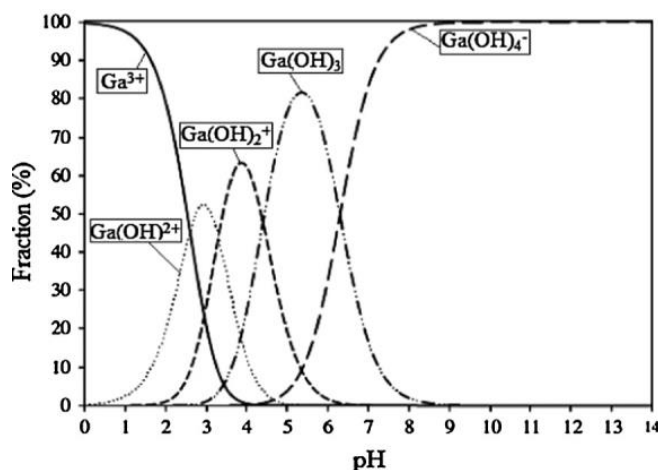


Fig. 2.4: Diagrama de especiación del galio (Bahri et al. 2016).

En lo que respecta a las aplicaciones, la industrialización y el uso de semiconductores en muchos dispositivos electrónicos han hecho que el galio sea un metal de alto interés. El galio es un metal que, por sus propiedades semiconductoras, es empleado en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, el arseniuro de galio (GaAs) se usa para dispositivos que requieren una mayor capacidad de memoria y altas velocidades computacionales; a su vez los materiales de galio basados en silicio y germanio se utilizan para alta velocidad de procesamiento, temperatura y radiación. Debido a estas propiedades, se utiliza en diodos emisores de luz (LED), diodos láser, chips de circuitos integrados digitales y células solares (Lahiri et al. 1996).

El galio es un elemento relativamente raro que se clasifica como metal "estratégico", ya que es relativamente escaso y su uso es cada vez mayor. Comparado con otros compuestos, no es tan raro, con una concentración promedio de 19 mg/g en la corteza terrestre. Sin embargo, el principal problema es que no existe ningún yacimiento de donde se extraigan menas ricas en galio y, por lo tanto, su extracción no es económica. Se obtiene de otros minerales, aunque estos minerales contienen bajas concentraciones de galio. Se obtiene, por ejemplo, del polvo de la industria del zinc, de la fundición de fosfato para producir fósforo elemental o del fango de la industria del aluminio. Las menas de zinc, pueden contener hasta 200 g/t de galio. La bauxita (el mineral de aluminio primario) contiene entre 0,003-0,01% Ga^{3+} , comparable con sus concentraciones en minerales de zinc como la esfalerita. El proceso de Bayer para obtener aluminio a partir de bauxita se considera la principal fuente de galio, aproximadamente el 70 % del galio en bauxita se

obtiene con aluminio en el licor Bayer, y alrededor del 30% se conserva en la escoria del proceso, la cual se conoce como lodo rojo (Suryavanshi y Shukla 2009). En el licor de Bayer hay pequeñas cantidades de galio (100-300 mg/L) y una gran cantidad aluminio (30-60 g/L) (Roosen et al. 2017a). El 95% del galio comercializado proviene de este proceso (Lahiri et al. 1996)

Es importante la recuperación de este metal, ya que su producción disminuye y se usa en muchas aplicaciones. China es el principal productor de galio en el mundo y su producción disminuyó un 20% en 2016 en comparación con la producción de este metal en 2015. Sin embargo, el consumo mundial de galio aumentó en 2015 aproximadamente un 6% respecto de 2014. Entre el 40% y el 45% del consumo total proviene de material reciclado (U.S. Geological Survey 2018).

Como sustituto de este material, se han propuesto ciertos líquidos hechos de compuestos orgánicos, que podrían desempeñar la función que hace el indio en las pantallas de LED. Al igual que en el caso del cobalto, se ha estudiado la posible sustitución del galio por otros metales. Así, los amplificadores de potencia basados en silicio pueden competir con los de GaAs en teléfonos móviles 3G. O los componentes de fosforo de indio pueden llevar a cabo la misma función que los diodos láser infrarrojos basados en GaAs para longitud de onda específica, además de los láseres de helio-neón, que son comparables el GaAs en diodos láser visibles aplicaciones. El silicio es el principal competidor de GaAs en la fabricación de células solares. Sin embargo, los circuitos integrados basados en GaAs se utilizan en muchas aplicaciones relacionadas entre sí y en este caso no existen sustitutos efectivos para GaAs (U.S. Geological Survey 2018).

En cuanto al precio promedio del galio, las importaciones de Estados Unidos de galio de alto grado (99.9999% y 99.99999 % de pureza) disminuyó en 2017 un 36 % con respecto al año anterior, siendo su precio en 2017 de 445 \$/kg. El cambio el precio promedio del galio de menor pureza, disminuyó un 4% con respecto a 2016, siendo su precio en 2017 de 120 \$/kg (U.S. Geological Survey 2018).

2.3.4. Indio

El indio, de número atómico 49, es un elemento metálico que forma parte del grupo 13 en la tabla periódica y se encuentra en la naturaleza en estado trivalente. Es un metal

blanco plateado suave con aspecto brillante y cristalino, que consiste de una mezcla de dos isótopos 96 % de ^{115}In y 4 % ^{113}In . Algunas fuentes bibliográficas señalan que el contenido de indio varía entre 50 y 200 $\mu\text{g/L}$ millones en la corteza terrestre, mientras que el promedio el contenido de indio de los depósitos de zinc entre 1 y 100 mg/L (Alfantazi y Moskalyk 2003). Se trata de un metal relativamente tóxico: el InCl_3 , se une a proteínas plasmáticas, como la transferrina y en menor medida a la albúmina, con lo que puede causar necrosis hepática con grandes dosis, y afectar principalmente a los túbulos proximales del riñón (Chagnon 2010). El ion In^{3+} al disponerse en medio acuoso se hidrata y se asocia en forma de esfera de solvatación ($[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). El diámetro de esta esfera de solvatación es de 8,3 Å (Lindqvist-Reis 2000).

Respecto a su diagrama de especiación, el indio al igual que el galio, precipita a valores de pH relativamente ácidos. En el caso del indio, el ion In^{3+} es predominante a pH debajo de 3,5 aproximadamente, ya que a partir de este valor se empieza a formar su mono hidróxido InOH^{2+} (Wood y Samson 2006). En la Fig. 2.5 se muestra el diagrama de especiación del indio.

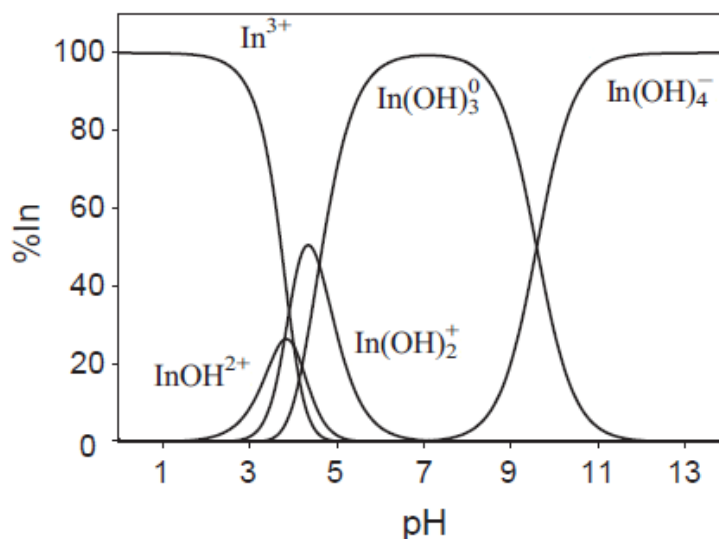


Fig. 2.5: Diagrama de especiación del indio (Wood y Samson 2006).

El indio, al igual que el cobalto y el galio, se considera “metal estratégico” debido al elevado consumo y la escasez de este elemento. Los tres principales usos de este metal se derivan del indio metal, sus aleaciones, y el óxido de indio y estaño (ITO). El indio

metálico es empleado en la fabricación de rectificadores de germanio, fotoconductores y termistores; también se puede evaporar sobre vidrio y formar así un espejo que es comparable al hecho con plata, pero con mayor resistencia a la corrosión. Sin embargo, el mayor uso del indio está en la fabricación de película delgada que recubre las pantallas de cristal líquido (LCD) usadas en ordenadores, CDs, reproductores de DVD, pantallas planas, celdas solares. Japón consume la mayoría de indio empleando más del 50% de la producción mundial en sus diversas industrias. El consumo dentro de Japón ha aumentado más del 1000% durante la última década (Alfantazi y Moskalyk 2003)

En cuanto a su consumo, el óxido de indio y estaño (ITO) representa la mayor parte del consumo mundial de indio. Sobre la base de un promedio de niveles de importación anuales recientes, el consumo de indio refinado en Estados Unidos fue de 120 toneladas en 2017. El indio, al igual que el galio se encuentra como impureza en ciertas menas; en el caso del indio, este se obtiene principalmente de la esfalerita, y de menas ricas en sulfuro de zinc. Su concentración en los depósitos de zinc de los que se recupera oscila entre 1 y 100 mg/L. El precio promedio estimado del mercado libre de indio en 2017 fue de 205 \$/kg. El precio promedio mensual comenzó ese mismo año en 210 \$/kg y permaneció constante durante los primeros tres meses del año, después de lo cual disminuyó cayendo a 193 \$/kg en abril. El precio promedio mensual luego aumentó hasta octubre, llegando a 215 \$/kg (U.S. Geological Survey 2018).

En cuanto a posibles sustitutos, el hafnio se usa como sustituto del indio para aleaciones en barras de control de reactores nucleares. El óxido de estaño o el óxido de plata / zinc son alternativas de menor costo para óxido de indio y estaño en revestimientos conductores transparentes para vidrio. Finalmente, el arseniuro de galio puede sustituir al indio fosforo en aplicaciones de semiconductores y células solares (Alfantazi y Moskalyk 2003).

Como se ha comentado anteriormente, estos metales son escasos y se encuentran principalmente como impurezas en otras menas, principalmente en la bauxita y menas de zinc. Por lo tanto, se encuentran principalmente en los efluentes del proceso Bayer (en el

que se trata la bauxita para obtener aluminio) y en los efluentes de los procesos de obtención de zinc a partir de sus menas. En la Tabla 2.2 se representa la composición típica de los efluentes de estas industrias.

Tabla 2.2: composición de los efluentes del proceso Bayer y de la industria del zinc (Roosen et al. 2017a, b).

PROCESO BAYER	
Metal	Concentración en el efluente (g/L)
Ga^{3+}	0,1-0,3
Al^{3+}	30,0-60,0
RESIDUO DE REFINERÍA DE MENA DE ZINC	
Metal	Concentración en el efluente (g/L)
Cd^{2+}	56,00
Zn^{2+}	16,00
Co^{2+}	0,87
Ni^{2+}	0,49
Fe^{3+}	0,52
Al^{3+}	0,53
In^{3+}	0,06
Ga^{3+}	0,03

2.4. TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON METALES

La eliminación de los metales pesados de las aguas es algo necesario, ya que el principal problema de estas especies es que no son biodegradables y se acumulan en los tejidos dando lugar a graves problemas de salud (Babel y Kurniawan 2004). Existe una amplia variedad de tecnologías que permiten la eliminación de metales pesados de los efluentes. Esta se puede lograr mediante procesos de tratamiento convencionales, como precipitación química, flotación, intercambio iónico, separación de membranas y adsorción. A su vez otros métodos más avanzados como electrodiálisis se pueden emplear

para el mismo propósito (Barakat 2011). A continuación, se exponen las tecnologías más utilizadas para la eliminación de metales.

2.4.1. Precipitación química

La precipitación química es la técnica más utilizada para la eliminación de metales pesados de efluentes. Es efectiva, debido a su simplicidad y el bajo coste que implica su implementación. En procesos de precipitación, los químicos añadidos reaccionan con iones de metales pesados para formar precipitados insolubles, que posteriormente se separarían del agua por sedimentación o filtración (Ku y Jung 2001). Entre sus inconvenientes cabe citar que es necesario inocular una gran cantidad de químicos para reducir los metales a un nivel aceptable de descarga de acuerdo con la legislación vigente. Otras desventajas son una producción excesiva de lodo que requiere tratamiento adicional, la precipitación lenta de los metales, y el pobre asentamiento y agregación de los precipitados (Barakat 2011).

En este proceso se suelen emplear hidróxidos, sulfuros y agentes quelantes. Respecto a la precipitación con sulfuros, los sulfuros de metales tienen solubilidades más bajas que los de hidróxido y, por lo tanto, permiten trabajar en un amplio rango de pH. Además, los lodos de sulfuro también exhiben un mejor espesamiento y deshidratación. Sin embargo, existen peligros potenciales en el uso de sulfuro, puesto que en condiciones ácidas pueden generar vapores tóxicos, y forman precipitados coloidales que causan problemas de separación en procesos de sedimentación o filtración (Fu y Wang 2011). Kousi et al. (2007) descubrieron que, de esta manera, se llega a eliminar por completo el zinc soluble para concentraciones iniciales de hasta 400 mg/L. En cuanto a la precipitación con quelatos, los compuestos empleados para la precipitación son más caros que las otras opciones. Ying y Fang (2006) desarrollaron un compuesto orgánico ditiofosfato de dipropilo, y obtuvieron que es capaz de eliminar con una eficiencia de hasta 99,9 % disoluciones de 200 mg/L de plomo, cadmio, cobre y mercurio a pH 3 y 6.

2.4.2. Coagulación-floculación

Esta técnica consiste en combinar el fenómeno de coagulación y el de floculación para precipitar sólidos en suspensión y metales, aunque no permite la completa eliminación de los metales pesados de aguas residuales. Por lo tanto, la coagulación-floculación debe estar complementada con otras técnicas de tratamiento. La coagulación es la desestabilización de los coloides neutralizando las fuerzas que los mantienen separados. Existe una gran variedad de coagulantes: aluminio, sulfato ferroso y cloruro férrico. La floculación es la acción de ciertos polímeros para formar puentes entre partículas en suspensión, uniando las partículas en grandes aglomerados. Estos aglomerados, generalmente se puede eliminar o separar por filtración o flotación. Existen muchos tipos de floculantes, como policloruro de aluminio (PAC), sulfatos polifuncionales (PFS) y poliacrilamida (PAM) que, aunque son ampliamente utilizados, no son totalmente efectivos, y además se trata de compuestos químicos muy caros (Fu y Wang 2011). A modo de ejemplo, Plattes et al. (2007) emplearon esta técnica para eliminar el tungsteno de aguas residuales industriales empleando cloruro férrico. Se demostró que la eliminación de tungsteno era más eficiente (98-99%) en condiciones ácidas.

2.4.3. Filtración con membranas

La filtración con membranas es una tecnología muy prometedora para la eliminación de metales pesados debido a su alta eficiencia, fácil operación y ahorro del espacio. Los procesos utilizados para eliminar metales de las aguas residuales son ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, y electrodiálisis (Fu y Wang 2011).

- La ultrafiltración (UF) es una técnica de membranas que funciona a bajas presiones para la eliminación de sólidos en suspensión y material coloidal. Dado que los tamaños de poro de estas membranas son más grandes que los iones de metal disueltos en forma de iones hidratados es necesario complementar esta técnica añadiendo surfactantes y sustancias que favorecerían la aglomeración de estos iones.
- La nanofiltración (NF) es una tecnología prometedora para eliminar metales pesados de corrientes acuosas. Sus principales ventajas son la facilidad de funcionamiento, la fiabilidad y el bajo consumo de energía en comparación con

otras tecnologías de membranas, así como una alta eficiencia de eliminación de contaminantes.

- La ósmosis inversa (RO) utiliza una membrana semipermeable, permitiendo que el fluido que está siendo purificado pase a través mientras rechaza los iones metálicos. Se puede emplear para eliminar una amplia gama de especies disueltas en agua. Mohsen-Nia et al. (2007) estudiaron la eliminación de iones Cu^{2+} y Ni^{2+} a través de ósmosis inversa (RO). Estos autores obtuvieron una eficiencia de rechazo de los dos iones de hasta 99,5 %.
- La electrodiálisis (ED) emplea membranas cargadas que retienen iones en una solución, siendo el campo eléctrico la fuerza impulsora. Se emplean membranas de intercambio iónico, siendo de dos tipos: catiónicas y aniónicas.

2.4.4. Flotación

La flotación es considerada hoy en día una de las tecnologías más empleadas en tratamiento de aguas residuales, debido a su eficacia. Sin embargo, se precisa de grandes instalaciones y en ocasiones es difícil llevar a cabo su implementación. Hay dos categorías empleadas para la eliminación de metales pesados:

- La flotación por aire disuelto (DAF): Esta técnica permite que las microburbujas de aire se adhieran a las partículas en suspensión, desarrollando aglomerados con menor densidad que el agua, los cuales flotan y se acumulan en la superficie de la disolución acuosa.
- Flotación iónica: Es el proceso de flotación más usado para la eliminación de iones metálicos de una disolución. La flotación iónica ha demostrado ser un método prometedor para la eliminación de iones metálicos de las aguas residuales. Se basa en el empleo de surfactantes para la eliminación posterior de estas especies hidrofóbicas por medio de burbujas de aire (Fu y Wang 2011).

Yuan et al. (2008) investigaron el potencial que tiene la técnica de flotación iónica para eliminar Pb^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} de una dilución acuosa utilizando saponina de té derivada de plantas la cual es un biosurfactante. La máxima eliminación para una relación de surfactante-metal de 3:1, fue de 90, 81 y 71 %, para el Pb^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} , respectivamente.

2.4.5. Intercambio iónico

Los procesos de intercambio iónico se han utilizado ampliamente para eliminar metales del agua residual debido a sus muchas ventajas, tales como alta capacidad de tratamiento, alta eficiencia y rapidez para la eliminación. Se emplean resinas, ya sea sintéticas o naturales, que tienen la capacidad de intercambiar sus cationes con los metales que contaminan el agua a tratar. Los intercambiadores catiónicos más comunes son resinas fuertemente ácidas con grupos de ácido sulfónico ($-\text{HSO}_3$) y resinas débilmente ácidas con grupos de ácido carboxílico ($-\text{COOH}$). En ambos casos los iones metálicos se intercambian por los iones de hidrógeno de estos grupos (Fu y Wang 2011).

La carga del ion juega un papel importante en el proceso de intercambio iónico. Abo-Farha et al. (2009) estudiaron la influencia de la carga iónica en la eliminación de Ce^{4+} , Fe^{3+} y Pb^{2+} de sistemas acuosos mediante resinas de intercambio catiónico (purolita). Concluyeron que cuanto mayor es la carga del ion, más se favorece el proceso de intercambio iónico.

2.4.6. Métodos electroquímicos

Este método consiste en aplicar una diferencia de potencial entre dos electrodos (ánodo y cátodo) contenida en una celda e impregnada de una disolución salina. De modo que se empiezan a producir reacciones de reducción-oxidación, lo que provoca que el metal se deposite en el cátodo en su estado metálico.

Los métodos electroquímicos implican la deposición del metal en estado elemental sobre la superficie de un cátodo. La implantación de estas tecnologías conlleva una gran inversión de capital debido al alto consumo de electricidad. Es por ello que no se aplican demasiado en la industria. Sin embargo, permiten que el agua tratada se regenere conforme a las cada vez más estrictas regulaciones ambientales, motivo por el cual han recuperado su importancia. Las técnicas electroquímicas más importantes son la electrocoagulación, electroflotación, y electrodeposición (Fu y Wang 2011).

- La electrocoagulación (EC) implica la generación de coagulantes in situ disolviendo eléctricamente los iones de aluminio o hierro de un electrodo. La generación de iones metálicos se lleva a cabo en el ánodo y se libera hidrógeno gas en el cátodo.

- La electroflotación (EF) es un proceso de separación sólido/líquido que consiste en hacer flotar los contaminantes en la superficie de la disolución mediante pequeñas burbujas de gases de hidrógeno y oxígeno generados por la electrólisis del agua. Esta técnica es muy empleada para la eliminación de metales pesados de aguas residuales.
- La electrodeposición se ha aplicado bastante en la recuperación de metales del agua residual. Es una tecnología relativamente limpia, ya que esta alternativa no produce derivados que puedan contaminar el agua a tratar.

Chang et al. (2009) emplearon la electrodeposición, complementándola con ultrasonidos para recuperar cobre de aguas residuales empleando ácido etilendiamotetracético EDTA como agente quelante. Obtuvieron que la técnica puede eliminar efectivamente el cobre (95,6%) y descomponer el EDTA hasta un 84%.

2.4.7. Adsorción

La adsorción es considerada como una alternativa efectiva y económica para la eliminación de metales pesados de aguas residuales. Además, ofrece flexibilidad en el diseño y durante la operación. A su vez, dependiendo del adsorbente, es posible regenerarlo mediante el proceso de desorción adecuado (Fu y Wang 2011). Durante el fenómeno de adsorción, los iones del metal presentes en la disolución quedan retenidos en el sólido a través de fuerzas químicas o físicas. Este fenómeno y el intercambio iónico normalmente se confunden y, de hecho, en algunos materiales se pueden dar de forma simultánea intercambio iónico y adsorción. La principal diferencia es que la adsorción no implica ningún intercambio de iones en los centros activos, mientras que esto sí acontece en procesos de intercambio iónico (Vassilis 2010a).

Existen una gran variedad de adsorbentes: bentonita, biomasa, zeolitas, materiales carbonosos, arcillas, etc. A modo de ejemplo, Zanin et al. (2017) estudiaron la capacidad de la clinoptilolita para adsorber de manera eficiente diferentes metales como Cu^{2+} , Cr^{3+} y Fe^{3+} , pudiendo eliminar 95, 96 y 85%, respectivamente, a pH 6.

Aunque todas estas técnicas de tratamiento se pueden emplear para tratar aguas contaminadas con metales pesados, cada una de ellas tiene sus ventajas y limitaciones, las cuales se encuentran resumidas en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: comparativa entre diferentes opciones de tratamiento de metales en aguas (Fu y Wang 2011).

TRATAMIENTO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Precipitación química	Barato, fácil implementación y efectivo	Producción de lodos difíciles de tratar y dificultades en aguas muy contaminadas
Coagulación-floculación	Sencillo	No es muy efectiva, elevada producción de lodos difícil de tratar
Filtración con membranas	Elevada eficacia	Requiere elevadas presiones, lo que lo hace costoso y no viable para tratar grandes volúmenes.
Adsorción	Alta capacidad, económico, fácil implantación y fácil regeneración	El coste depende del adsorbente.
Flotación	Muy eficaces	Se precisa de grandes equipos para operar. Elevado coste
Intercambio iónico	Alta eficacia, capacidad y rapidez.	Excesivo coste
Métodos electroquímicos	Muy efectivo y permite obtener el metal en estado elemental	Elevado coste y difícil de implantar

Considerando todo lo anteriormente expuesto, la adsorción se considera el método más apropiado para eliminar metales presentes en aguas, debido a su alta eficiencia, facilidad de implantación, fácil diseño y relativo bajo coste, el cual depende principalmente del precio del adsorbente empleado (Peng et al. 2017). Mediante esta tecnología es posible pre-concentrar los metales estratégicos presentes en un agua residual, puesto que se encuentran en concentraciones pequeñas y en matrices complicadas. La pre-concentración haría viable la posterior recuperación de estos metales

a través de otras tecnologías de recuperación ya implantadas en la industria (Hassanien et al. 2017) y más adecuadas para elevadas concentraciones.

2.5. ADSORCIÓN

La adsorción sólido-líquido es uno de los procesos más empleados para el tratamiento de aguas residuales, usándose para retener todo tipo de contaminantes, desde compuestos orgánicos a metales pesados. La adsorción es un proceso de separación y concentración de uno o más componentes, denominados adsorbatos, presentes en una fase móvil, que se retienen sobre la superficie de un sólido denominado adsorbente (Seader et al. 2006). Este proceso de separación se produce en la superficie de la fase sólida en centros activos que esta dispone, ya sea en su superficie externa o en su superficie interna; es por ello que la difusión de la fase móvil y el adsorbente dentro del sólido son clave para que se produzca este fenómeno. A su vez, hay que tener en cuenta la química superficial del sólido, ya que ciertos grupos activos son más propensos a interactuar con el adsorbato en función de la naturaleza de ambos. Por ejemplo, la presencia de grupos oxigenados (fenoles, carboxilos, hidroxilos, etc) favorece la adsorción de especies catiónicas (Koby et al. 2005). De forma esquemática se representa en la Fig. 2.6 la adsorción de un metal de valencia n , M^{n+} , sobre la superficie de una partícula de carbón activado.

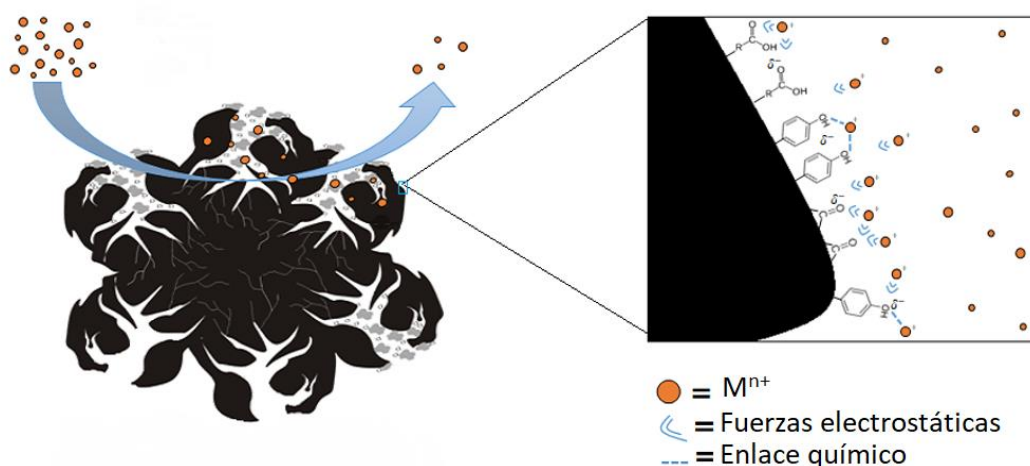


Fig.2.6: esquema de adsorción de cobalto sobre carbón activado.

Este proceso se rige por una serie de fuerzas intermoleculares, las cuales depende de la naturaleza polar de las moléculas que forman el sistema, definiéndose la polaridad como la propiedad de las moléculas que presenta la separación de las cargas eléctricas en

la misma molécula, como consecuencia de diferentes electronegatividades en los átomos que forman parte de los enlaces que constituyen la molécula. Siendo la electronegatividad la capacidad de un átomo para atraer los electrones del enlace. Es por ello que en una molécula polar, se dará una mayor densidad de carga negativa en los átomos más electronegativos, y mayor carga positiva en los que presenten menor electronegatividad. Hay varios tipos de moléculas en base al concepto de polaridad y carga eléctrica.

- Ion: es una partícula cargada eléctricamente constituida por un átomo o molécula que no es eléctricamente neutro. Se le denomina catión si está cargado positivamente y anión si está cargado negativamente. Por ejemplo: NO_3^- , In^{3+} , Co^{2+} , Ga^{3+} , etc.
- Dipolo: se trata de una molécula polar de carga eléctrica neta nula, en la que los átomos que la constituyen establecen enlaces covalentes y tienen diferentes electronegatividades. Formándose un gradiente de cargas en su estructura, lo que causa un momento dipolar permanente. Un ejemplo son las moléculas de agua (H_2O)
- Apolares: son las moléculas que están formadas por enlaces entre átomos con la misma electronegatividad, de modo que no se produce ningún momento dipolar. Por ejemplo: H_2 , Cl_2 , etc.
- Dipolo inducido: son aquellas moléculas apolares, que en presencia de un dipolo, actúa como una molécula polarizada. Es decir, presentan un momento dipolar temporal inducido. Por ejemplo: el O_2 que interactúa con Fe^{2+} de la hemoglobina, el cual es inducido por este catión.

Estas se pueden subdividir en varios tipos, como se muestra en la Tabla 2.4, donde a su vez se encuentran ordenadas por orden decreciente de intensidad.

Tabla 2.4 tipos de fuerzas intermoleculares ordenadas por intensidad.

<u>Interacciones electrostáticas.</u> Se dan en caso de moléculas con diferente carga, estableciéndose que si tienen la misma carga se repelen y si tienen cargas opuestas se atraen. Estas atracciones también se dan en moléculas con elevada polaridad.	Fuerzas ion-ion	<div>Fuerte</div> <div>↑</div> <div>Débil</div>	<u>Intensidad</u>
	Puente de hidrógeno: Se trata de fuerzas dipolo-dipolo en moléculas como el H ₂ O que presentan un momento dipolar muy elevado.		
	Fuerzas ion-dipolo		
	Fuerzas ion-dipolo inducido		
<u>Fuerzas de Van der Waals.</u> Son interacciones débiles que se establecen entre moléculas eléctricamente neutras con un momento dipolar menos acentuado, ya sean polares y apolares.	Fuerzas dipolo-dipolo (Fuerzas de Keesom)		
	Fuerzas dipolo-dipolo inducido (Fuerzas de Debye)		
	Dipolo inducido-dipolo inducido (Fuerzas de dispersión de London)		

La adsorción se puede clasificar en dos tipos en función del tipo de fuerzas que rigen el proceso:

- Fisisorción. Se trata de un fenómeno reversible, puesto que las interacciones que retienen al adsorbato en la superficie del sólido son de naturaleza física, por fuerzas electrostáticas, sin ningún tipo de intercambio. Las fuerzas que rigen este proceso son principalmente fuerzas de van der Waals. La entalpía de adsorción de estos procesos es baja, siendo inferior a 80 kJ/mol (Yu et al. 2012).
- Quimisorción. Se trata de un fenómeno irreversible, ya que las interacciones entre los centros activos y el adsorbato son de naturaleza química. La causa de su irreversibilidad es el hecho de que se trata de fuerzas de mucha intensidad, siendo estas difíciles de romper. La entalpía de estos procesos está entre 80 y 450 kJ/mol (Yu et al. 2012).

El fenómeno de la adsorción se desarrolla en tres pasos consecutivos: difusión externa a través de la película líquida que rodea las partículas de adsorbente, difusión intrapartícula, en el líquido contenido en los poros y/o a lo largo de las paredes de los poros, y la etapa de adsorción propiamente dicha en los centros activos (Qiu et al. 2009). Es por ello que resulta fundamental evaluar parámetros texturales del sólido como la superficie específica, el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de poro. En la Fig. 2.7 se representa el esquema de las etapas de adsorción en un sólido.

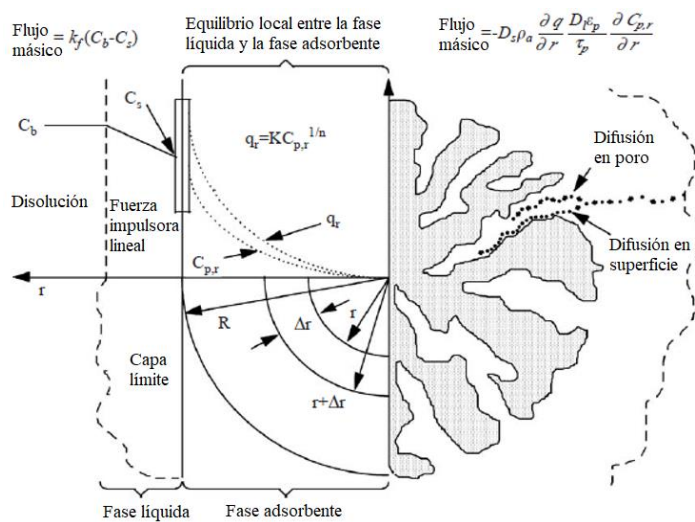


Fig 2.7: esquema de etapas adsorción sobre carbón activado (Jarvie et al. 2005).

No sólo las propiedades del sólido adsorbente pueden influir en la adsorción, sino también la naturaleza del soluto que ha de adsorberse y las condiciones del medio. Las variables que influyen en este fenómeno se pueden agrupar como se muestra en la Tabla 2.5:

Tabla 2.5: variables que influyen sobre la adsorción

Propiedades del sólido	Superficie específica
	Distribución de tamaño de poro
	Tamaño de partícula
	Carga y química superficial
Naturaleza del adsorbato	Solubilidad en el disolvente
	Concentración en la fase fluida
	Tamaño del adsorbato
	Naturaleza iónica y estructura.
Características de la fase líquida	pH
	Fuerza iónica
	Temperatura
	Propiedades del disolvente

2.5.1. Cinética de adsorción

La cinética de la adsorción viene marcada por la evolución del proceso de adsorción durante el tiempo, marcado como % de adsorbato retenido en el sólido con el tiempo o como la capacidad de adsorción (q (mg/g)) con el tiempo. Estimar la capacidad de adsorción de un adsorbente a través del estudio cinético del material, es de gran significado para la aplicación en planta piloto, ya sea por la estimación del tiempo de residencia sino también para el diseño del lecho fijo, ya que en este tipo de operación es la habitual en aguas (Qiu et al. 2009). El equilibrio de adsorción se alcanza cuando la capacidad de adsorción no cambia con el tiempo, variando menos que el error experimental. El equilibrio se alcanza una vez que los centros activos presentes en el sólido se han saturado, de modo que no existe la fuerza impulsora (gradiente de concentración) necesaria para que continúe la adsorción. Las cinéticas de adsorción se determinan midiendo la concentración del metal en la disolución en diferentes momentos. La cantidad de metal adsorbido se calcula a partir del balance de masa (Ecuación 2.1) y el porcentaje de metal adsorbido se calcula con la ecuación 2.2.

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

$$\%M^{X+}_{\text{Adsorbido}} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

Donde q (mg/g) es la cantidad de metal (M^{X+}) adsorbido por gramo de adsorbente, C_0 y C (mg/L) son las concentraciones de metal en la fase acuosa antes y después de la adsorción, respectivamente, V (L), el volumen de la fase acuosa, y m (g) es la cantidad de adsorbente añadido.

En las últimas décadas, se han propuesto varios modelos matemáticos para describir las cinéticas de adsorción, que generalmente se pueden clasificar como modelos cinéticos de adsorción y modelos difusionales. Ambos se diferencian en que los modelos de cinéticos de adsorción se originan de la cinética de reacción química sin considerar la difusión de materia dentro y fuera del sólido, mientras que los modelos difusiones si consideran este fenómeno (Qiu et al. 2009).

2.5.1.1. Modelos cinéticos

Todos estos modelos únicamente describen únicamente la etapa de reacción, la cual se da en los centros activos que hay en la superficie del adsorbente; no consideran las etapas de transferencia de materia externa e interna que se producen durante el proceso de adsorción

○ *Pseudo-primer orden*

Lagergren (1898) presentó este modelo para describir la cinética de adsorción de ácido oxálico y ácido malónico sobre carbón. Se considera el modelo más antiguo basado en la capacidad de adsorción (Qiu et al. 2009). El modelo se representa en la ecuación 2.3.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{K_{P1}}{2,303} \cdot t \quad (2.3)$$

Donde, q_e y q (mg/g) son las capacidades de adsorción en equilibrio y a tiempo t (min) respectivamente, K_{P1} (g/mg·min) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-primer orden.

○ *Pseudo-segundo orden*

Este modelo sería el mejor para describir la adsorción en sistemas donde no hay limitaciones difusionales, ya que no considera las etapas de transferencia de materia externa e interna.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.4)$$

En esta ecuación, q_e y q (mg/g) son las capacidades de adsorción en equilibrio y a tiempo t (min), respectivamente, y K_2 (g/mg·min) es la constante de velocidad de adsorción de pseudo segundo orden. Este modelo es adecuado para describir la adsorción sobre carbón activado (Abbas et al. 2014).

○ *Modelo de Elovich*

El modelo de Elovich se emplea con éxito para describir la cinética de adsorción en superficies sólidas con una química heterogénea con una elevada variedad de grupos oxigenados en su superficie (Yakout y Elsherif 2010).

$$q = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(v_0 \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t \quad (2.5)$$

Donde, q (mg/g) es la capacidad de adsorción a tiempo t (min), v_0 (g/mg·min) es la tasa de adsorción inicial, y β (g/mg) está relacionada con la cobertura de la superficie por parte del adsorbato y la energía de activación.

2.5.1.2. Modelos difusionales

Estos tienen en cuenta los fenómenos de difusión de materia en el sólido y en la capa límite, mientras que los modelos cinéticos no (Yakout y Elsherif 2010). De entre todos los modelos difusionales se pueden destacar principalmente dos modelos: Weber y Norris, y Bangham.

○ *Modelo de Weber y Norris*

Este modelo identifica el mecanismo de difusión durante el proceso de adsorción. La difusión de materia es otro fenómeno que tiene lugar durante la adsorción, además de la propia interacción entre el adsorbato y los centros activos, y que incluso puede llegar a controlar la velocidad del mismo proceso (Weber y Morris 1963). De acuerdo con este modelo, la representación gráfica de la capacidad frente a la raíz del tiempo debe ser lineal, si esta línea pasa por el origen de coordenadas, entonces la difusión intrapartícula es la etapa limitante. Cuando el ajuste no pasa por el origen de ordenadas, esto es

indicativo de que la difusión en la capa límite es controlante, es decir, que la difusión intrapartícula no es la única limitante de la velocidad paso. El modelo de Weber y Norris se representa en la ecuación 2.6. El coeficiente de difusión intrapartícula se estima siguiendo la ecuación 2.7 (Yakout y Elsherif 2010).

$$q = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (2.6)$$

$$D = \frac{k_i^2 \cdot R^2 \cdot \pi}{36 \cdot q_e^2} \quad (2.7)$$

Donde C es la intersección con el eje de ordenadas, K_i (mg/g·min^{1/2}) es la constante de velocidad de difusión intra-partículas, q (mg/g) es la capacidad de adsorción en equilibrio y en el tiempo t (min). D (cm²/min) es la difusión dentro de la partícula.

○ **Modelo de Bangham**

Este modelo determina si la difusión intrapartícula es la etapa limitante en el proceso de adsorción o no. Un buen ajuste a este modelo implica que la etapa de difusión del adsorbato en los poros del adsorbente es la etapa limitante, mientras que se da el caso contrario en caso de que el modelo no ajuste los datos experimentales. El modelo de Bangham se representa en la ecuación 2.8.

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q \cdot m} \right) = \log \left(\frac{K_0 \cdot m}{2,303 \cdot V} \right) + \alpha \cdot \log t \quad (2.8)$$

En este modelo, K_0 (L·mL/g), α y β son constantes de la ecuación, m (g/L) la dosis de adsorbente en la disolución, t (min) es el tiempo de adsorción, q (mg/g) es la capacidad de adsorción a un tiempo determinado, C_0 (mg/L) es la concentración de adsorbato en la fase acuosa antes de la adsorción, y V (L) el volumen de la fase acuosa.

2.5.2. Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción es una representación gráfica de la capacidad de equilibrio del adsorbente (q_e (mg/g)) frente a la concentración de equilibrio (C_e (mg/L)). Cada punto de equilibrio que compone la isoterma corresponde al punto final de la cinética de adsorción, en el que el adsorbente se encuentra saturado. El estudio del comportamiento del equilibrio de adsorción puede realizarse mediante la identificación del tipo de isoterma a través de la forma, curvatura y su descripción matemática (Hinz 2001). Giles

et al. (1960) establecieron unos criterios de clasificación de isothermas conforme a su forma y curvatura: C, L, H y S, que a su vez se subdividen en otros cuatro subgrupos en función de la afinidad entre adsorbente y adsorbato, siendo el tipo 1 el de menor afinidad y el 4 el de máxima afinidad).

- **Tipo S:** este tipo de adsorción se denomina adsorción cooperativa y se produce cuando hay una competencia por los centros activos. A su vez es indicativo de una atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato y estas son monofuncionales.
- **Tipo L (Langmuir):** este tipo de isothermas es muy común en fase líquida. En este tipo se isothermas se asume que el adsorbato se dispone en monocapa sobre la superficie del adsorbente, de modo que son despreciables las fuerzas intermoleculares que puedan existir entre las moléculas retenidas sobre la superficie.
- **Tipo H (Alta afinidad):** es característica de sistemas en los que el adsorbato presenta una gran afinidad a los centros activos del adsorbente.
- **Tipo C (Constante):** aparecen en sistemas donde el adsorbato penetra más fácilmente en el adsorbente que en el disolvente debido a su gran afinidad, de modo que pueden llegar a regiones del adsorbente donde no puede acceder el disolvente.

La representación gráfica de los distintos tipos de isothermas se muestra en la Fig. 2.8.

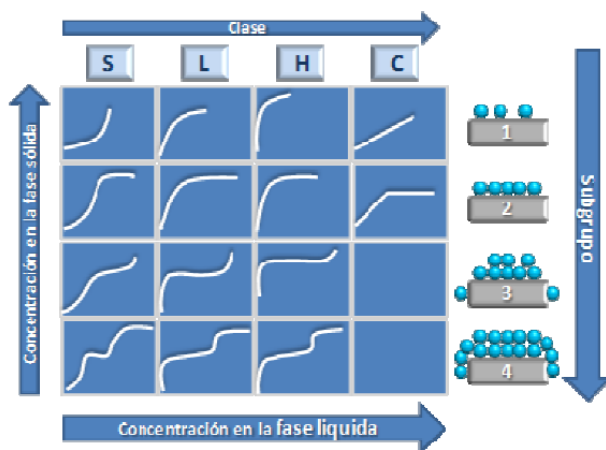


Fig. 2.8: Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción (Giles et al. 1960).

Para caracterizar mejor la etapa de adsorción, varios autores han propuesto una serie de modelos. En función del tipo de isoterma, se deben ajustar los datos experimentales a

unos modelos u otros (Giles et al. 1960). A continuación, se describen los modelos más importantes:

- **Langmuir:** este modelo asume que la adsorción tiene lugar en monocapa, que la superficie del adsorbente es energéticamente homogénea, y que las moléculas se adsorben en centros bien definidos. Se representa en la ecuación 2.9.

$$q_e = \frac{q_{sat} \cdot b_L \cdot C_e}{1 + b_L \cdot C_e} \quad (2.9)$$

Donde, q_e (mg/g) y q_{sat} (mg/g) son la capacidad de equilibrio y la capacidad máxima de adsorción en la monocapa, respectivamente, y b_L (L/mg) una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (Langmuir 1917).

- **Freundlich:** se trata de un modelo que se puede aplicar a la adsorción en multicapa, y a sistemas en los que el adsorbente tenga una superficie energéticamente heterogénea, es decir, con una química superficial muy variada. La representación matemática del modelo se encuentra en la ecuación 2.10.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (2.10)$$

En este modelo, q_e (mg/g) es la capacidad de equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración del adsorbato en el equilibrio, K_F (L/mg) y n_F son parámetros característicos del modelo. El valor $1/n_F$ es una constante empírica asignada que depende de la fuerza del proceso de adsorción y la heterogeneidad de superficie (Freundlich 1906).

- **Sips:** es una ampliación del modelo de Freundlich, puesto que establece un límite finito a concentraciones en disolución elevadas. A su vez se podría simplificar al modelo de Langmuir, ya que cuando $n_F=1$ se obtiene la expresión matemática de dicho modelo. La ecuación 2.11 representa el modelo de Sips.

$$q_e = \frac{q_{sat} \cdot (b_S \cdot C_e)^{1/n_F}}{1 + (b_S \cdot C_e)^{1/n_F}} \quad (2.11)$$

Los parámetros b_S (L/mg) y n son constantes empíricas, q_e (mg/g) y q_{sat} (mg/g) son la capacidad de equilibrio y la capacidad máxima de adsorción respectivamente, C_e (mg/L) es la concentración del adsorbato en el equilibrio, n_F es un parámetro relacionado con la heterogeneidad química de la superficie (Sips 1950).

- **Redlich-Peterson:** este modelo es más versátil que los anteriormente expuestos, puesto que puede ser utilizado tanto en adsorbentes con una distribución energética homogénea como heterogénea. El modelo de Redlich-Peterson se representa en la ecuación 2.12.

$$q_e = \frac{q_{sat} \cdot K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^g} \quad (2.12)$$

Donde, K_R y a_R son constantes empíricas (L/mg), q_e (mg/g) y q_{sat} (mg / g) son las capacidades de equilibrio y máxima de adsorción respectivamente, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbato en el equilibrio y g es un exponente adimensional con valores entre 0 y 1 (Redlich y Peterson 1959).

- **Tóth:** este modelo se puede aplicar en sistemas en los que el adsorbente presenta una superficie heterogénea, es decir, hay una elevada variedad química en su superficie. Este modelo describe bien sistemas de adsorción donde no se ha alcanzado la monocapa completa, y se reduce al modelo de Langmuir para $\tau=1$. La ecuación 2.13 representa el modelo.

$$q_e = \frac{K_T \cdot C_e}{(a_T + C_e^\tau)^\tau} \quad (2.13)$$

En este modelo, τ (adimensional) es un parámetro empírico, característico de la heterogeneidad del sistema, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbato en el equilibrio, q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, a (mg/L) y K_T (L/mg) son parámetros empíricos que asumen valores característicos en función del sistema adsorbato-adsorbente. En esta ecuación, τ es menor que 1 (Tóth 1994).

2.5.3. Operación en continuo

En todas las operaciones de separación se puede trabajar en continuo o en cargas. En cambio, cuando se trata de tratamiento de aguas residuales es más cómodo llevar la operación en continuo, ya que permite tratar grandes volúmenes de agua de una forma eficiente. La forma en la que se suele operar en la industria para adsorber contaminantes en continuo es operando en lecho fijo (Vassilis 2010b). Aunque los modelos anteriormente descritos nos ayudan a conocer en detalle el fenómeno de adsorción, es conveniente realizar ensayos en lecho para una evaluación técnica del proceso (Xu et al. 2013).

Operar en lecho fijo consiste en hacer circular un caudal conocido de fluido con concentración C_0 (mg/L) de adsorbato, sobre un lecho de adsorbente (fase sólida) fresco o regenerado. El adsorbato comienza a ser retenido en la superficie del adsorbente en la entrada, estando el proceso controlado por las velocidades de transferencia de materia externa e intrapartícula. Conforme se va produciendo la adsorción, la concentración de adsorbato retenido en el lecho se va incrementando en cada sección del lecho en sentido del flujo con el tiempo de operación, distinguiéndose tres zonas:

- **Zona saturada:** en ella no se produce adsorción. La concentración del adsorbato en la disolución se mantiene aproximadamente igual a la del alimento, porque el adsorbente no puede adsorber más debido a que todos sus centros activos se encuentran ocupados.
- **Zona de adsorción o de transferencia de materia (ZTM):** es la zona donde se produce el proceso de adsorción en sí; todavía se mantiene la fuerza impulsora suficiente como para que el adsorbato sea atraído por los centros activos del adsorbente.
- **Zona de adsorbente virgen:** esta zona tiene todos los centros activos libres, puesto que aún no ha sido alcanzada por el frente de concentración del adsorbato.

Transcurrido cierto tiempo, el adsorbente próximo a la entrada del lecho queda saturado y se encuentra en equilibrio con el adsorbato en disolución. El frente de concentración va avanzando hasta que satura el lecho por completo (McCabe et al. 1993). En la Fig. 2.9 se representa de forma esquemática el perfil de concentraciones en un lecho de adsorción

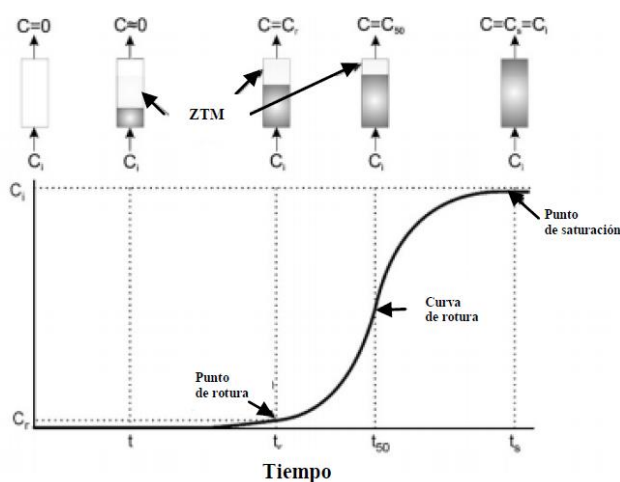


Fig. 2.9: Zonas desarrolladas en un lecho de adsorción.

Para evaluar este fenómeno se recurre a la representación gráfica de C/C_0 (Cociente entre la concentración de adsorbato en la corriente de salida a tiempo t y en la corriente de entrada) frente al tiempo de operación t (min). Esta representación se denomina curva de rotura del lecho, la cual suele tener forma sigmoidea, más o menos simétrica. A diferencia de los conceptos de equilibrio, esta curva nos aporta una idea de los tiempos de operación necesarios para llevar a cabo este proceso a escala industrial. Para ello se establecen dos conceptos:

- **Tiempo de rotura ($t_r(\text{min})$):** es el tiempo en el que empieza a salir del lecho una concentración significativa de adsorbato, normalmente $C/C_0 = 0,10$.
- **El tiempo de saturación de lecho ($t_s(\text{min})$):** es cuando se alcanza una relación $(C/C_0) = 0,95$. Indica el final de la etapa de adsorción cuando se opera en lecho fijo, marcando el momento en el que se procede a la regeneración del adsorbente para iniciar un nuevo ciclo (Lin et al. 2017).

En una situación ideal, suponiendo que las transferencias de materia externa e interna en el lecho ocurrieran a velocidades muy elevadas, la longitud de la zona de transferencia de materia debería ser próxima a cero, siendo el tiempo de rotura y el de saturación del mismo. Sin embargo, debido a las limitaciones a la transferencia de materia, se obtendrá una curva de rotura de menor pendiente, de modo que el tiempo de rotura y de saturación diferirá en mayor o menor medida. A su vez, cabe tener en cuenta que hay varios factores que afectan el proceso de adsorción en lecho como: el tipo de adsorbente, el tamaño de partícula, la longitud de lecho, el tiempo de contacto, la concentración de adsorbato, el caudal volumétrico, etc (Aziz et al. 2014).

Las curvas de rotura se emplean para realizar el diseño de columnas de adsorción en lecho fijo para su aplicación a escala piloto e industrial. La forma de estas curvas es característica de cada componente y del comportamiento específico de cada proceso de adsorción. Para llevar a cabo el diseño se determinan experimentalmente las curvas de rotura cambiando las condiciones de operación, y de esta manera se puede predecir el proceso de adsorción en lecho fijo antes de su implementación. Algunos de los modelos más empleados en este tipo de operación, se representan en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6: modelos matemáticos de adsorción en dinámico.

Nombre	Ecuación linealizada	Referencia
Adams-Bohart	$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_{AB} \cdot q_0 \cdot Z}{V_L} - K \cdot C_0 \cdot t \quad (2.14)$	(Bohart y Adams 1920)
Yoon y Nelson	$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = -K_{YN} \cdot \vartheta + K_{YN} \cdot t \quad (2.15)$	(Yoon y Nelson 1984)
Wolborska	$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = \frac{\beta \cdot C_0}{N_0} \cdot t - \frac{\beta \cdot Z}{U} \quad (2.16)$	(Wolborska 1989)
Thomas	$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{K_T \cdot q_0 \cdot Z}{V_L} - K \cdot C_0 \cdot t \quad (2.17)$	(Thomas 1944)
Clark	$\ln\left[\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1\right] = \ln A - r \cdot t \quad (2.18)$	(Clark 1987)

2.6. ADSORBENTES

Existen numerosos adsorbentes sólidos disponibles en el mercado. En general, lo más apropiado en este tipo de operación es disponer de un material que tenga un gran volumen de poros y elevada superficie específica, a la vez que una elevada resistencia hidrotérmica y mecánica, que sea barato y que tenga facilidad para regenerarse (Vieira et al. 2009).

En bibliografía se pueden encontrar una gran cantidad de autores que estudian el proceso de adsorción, y una gran variedad de materiales que han sido estudiados como adsorbentes, ya sea por darles cierto valor añadido o por sus ya conocidas propiedades adsorbentes con ciertos adsorbatos. Los requisitos básicos que debe cumplir un buen adsorbente son: alta selectividad y capacidad de adsorción, elevada superficie específica y volumen de poros, adecuada disposición de macroporos y mesoporos, buena capacidad de regeneración y tiempo de vida útil elevado, además de alta estabilidad térmica, mecánica y química, teniendo en cuenta que además debe tener un bajo coste (Suzuki 1990). Estos materiales se pueden clasificar en varios grupos en función de su naturaleza, como se representa en la Figura 2.10.

Material carbonoso	Bioadsorbentes	Inorgánicos	Otros
<ul style="list-style-type: none"> •Grafeno •Carbón activado •Nanotubos de carbono •Nanofibras de carbón •Geles de carbón •Carbón mesoporoso 	<ul style="list-style-type: none"> •Biomasa •Chitosán 	<ul style="list-style-type: none"> •Arcillas <ul style="list-style-type: none"> •Bentonita •Caolinita •Hidrotalcita •Sepiolita •Zeolitas •Aluminosilicatos mesoporosos 	<ul style="list-style-type: none"> •Gel de sílice •Alúmina

Fig. 2.10: esquema de los principales adsorbentes de metales pesados.

2.6.1. Bioadsorbentes

Se considera bioadsorbente todo material de origen biológico (biomasa) que presente buenas propiedades como adsorbente. La química superficial es la clave para que una biomasa sea el bioadsorbente idóneo para la especie que se quiere eliminar del agua a tratar (Tang et al. 2011).

Tran et al. (2016) estudiaron la capacidad de algas autóctonas de Vietnam para adsorber Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} , alcanzando este material capacidades de adsorción máxima de 27, 28 y 77 mg/g, respectivamente para cada metal. La cinética de adsorción empleando este material es rápida, alcanzando el equilibrio en 60 minutos siendo, por tanto, este tipo de algas un buen adsorbente de estos metales. Por otro lado, Tang et al. (2011) evaluaron la capacidad de adsorción de membranas de quitina y celulosa para eliminar Cu^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} de disoluciones acuosas, alcanzando capacidades de 2,2 y 3 mg/g, respectivamente, y alcanzando el equilibrio de adsorción en 320 minutos, con lo que estas membranas tienen buena capacidad de adsorción pero lenta en comparación con otros adsorbentes. Matouq et al. (2015) estudiaron la capacidad de adsorción de vainas de moringa para adsorber cobre, níquel y cromo, alcanzando unas capacidades de 6,5 y 5 mg/g con un porcentaje de eliminación del 90, 68 y 91%, respectivamente. El equilibrio empleando este bioadsorbente se alcanzó en 40 min para el cobre, 30 min para el níquel y 40 min para el cromo.

Como caso especial de bioadsorbente, se puede plantear el quitosan. Este polímero proviene de cáscara de crustáceos y se aplica bastante a la hora de aglomerar determinados adsorbentes, e incluso sus propiedades permiten retener en su superficie determinados compuestos químicos. Por ejemplo, Ge y Fan (2011) ensayaron la capacidad de adsorción de este bioadsorbente para retener Pb^{2+} y Cd^{2+} , alcanzando el equilibrio en 3 horas, y llegando a unas capacidades máximas de adsorción de 77 y 56 mg/g, respectivamente.

2.6.2. Materiales carbonosos

Los materiales carbonosos son todos aquellos cuya composición está basada en carbono, independientemente de su origen. El carbono es un elemento químico que pertenece al grupo de los no metales, de número atómico 6 y símbolo químico C. Por su configuración electrónica, $1s^2 2s^2 2p^2$, tiene la capacidad de formar distintos tipos de enlace dando lugar a una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes. Estos pueden ser estructuralmente ordenados o desordenados, densos o porosos, etc. En la Fig. 2.11 se muestran varias estructuras que puede formar, algunas de las cuales se describirán a continuación (Zhu et al. 2018).

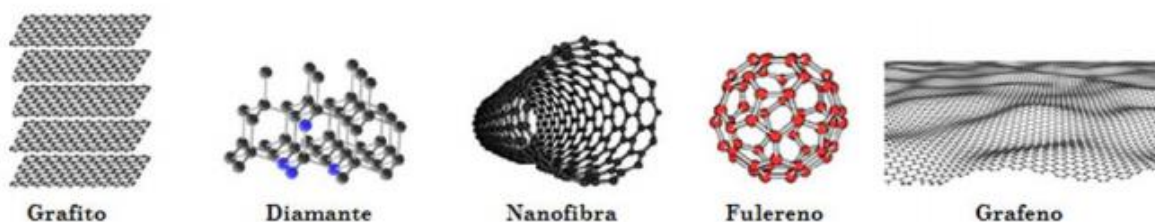


Fig. 2.11: diferentes estructuras que puede formar el carbono.

Tanto la eficiencia como la cinética de adsorción en todos estos materiales está íntimamente relacionada con la distribución de tamaño de poros, ya que el proceso depende en mayor medida a la difusión de materia dentro del adsorbente (Barczak et al. 2015). Es por ello que antes de analizar los tipos de materiales carbonosos que se usan como adsorbentes, conviene saber la clasificación que existe entre los diferentes poros que pueda presentar el material, en función de su tamaño. Siguiendo las recomendaciones

de IUPAC, en función de su tamaño los poros se clasifican en tres grupos (Rodríguez-Reinoso 2001):

- Microporos: si su diámetro es menor a 2,0 nm.
- Mesoporos: con anchos de poro entre 2,0 y 50 nm.
- Macroporos: con anchos por encima de 50 nm.

A continuación, se detalla en que consiste cada uno de los materiales carbonosos más empleados en adsorción de metales pesados.

- **Carbón activado**

Se denomina carbón activado a cualquier material poroso carbonoso fabricado mediante el tratamiento del carbón con agentes químicos oxidantes o mediante la carbonización de materiales que actúan como fuente de carbono. Durante la etapa de carbonización de un material basado en carbono, se produce la descomposición pirolítica perdiendo gran parte de los elementos no carbonosos y dando lugar a los microcristales que componen el carbón propiamente dicho (Liu et al. 2017). Todos estos carbones exhiben un alto grado de porosidad y una alta superficie específica interna. El uso más extendido del carbón activado desde hace mucho tiempo es como adsorbente, tanto en corrientes líquidas como gaseosas. El carbón activado se aplica en el tratamiento de aguas, debido a su elevada superficie específica y a su composición química: estos materiales son capaces de adsorber residuos incluso en concentraciones muy bajas. Dentro del tratamiento de aguas, tienen una gran capacidad de adsorber una amplia variedad de contaminantes, pero principalmente se emplean en la adsorción de compuestos orgánicos presentes en aguas.

Adicionalmente, el carbón una vez obtenido, se puede tratar para así favorecer la formación de grupos oxigenados en su superficie, como grupos fenólicos, carboxílicos y carbonilos, que favorezcan la adsorción de metales pesados (Koby et al. 2005). En la Fig. 2.12 se representa de forma esquemática la variedad de grupos que puede presentar un carbón activado en su superficie.

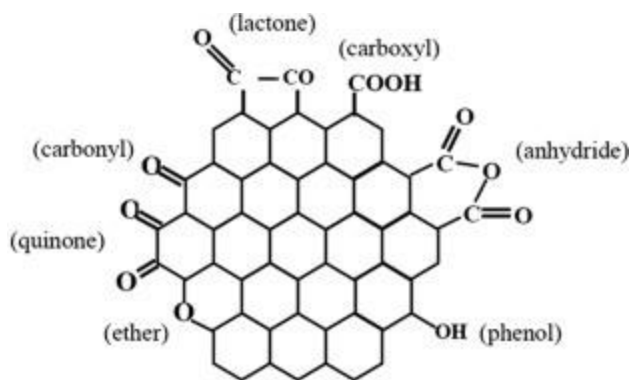


Fig. 2.12: Esquema de la química superficial de un carbón activado (Mestanza 2012).

Este fenómeno, comúnmente denominado activación, se puede alcanzar mediante dos tipos de métodos diferentes:

- Activación física: consiste en llevar a cabo una oxidación a alta temperatura en presencia de vapor de agua, aire o CO_2 .
- Activación química: consiste en realizar una deshidratación química del material carbonoso original empleando ácido fosfórico, ácido nítrico o cloruro de zinc. Este tratamiento se lleva a cabo a temperaturas inferiores a la activación física (Wu et al. 2010; Zhu et al. 2018).

El carbón activado tiene una estructura microcristalina de tipo grafitico, pero menos ordenada, siendo su estructura función del precursor, la temperatura y la activación. Sin embargo, su estructura desordenada y muy porosa es lo que le otorga una elevada superficie específica en torno a 700 y 1.000 m^2/g . A pesar de que tienen muy buenas capacidades de adsorción, y elevadas superficies específicas, la mayoría de estos carbones activados son pulvulentos, con lo que a su vez deberían aglomerarse para así poder implementarlos en un proceso de adsorción en lecho (Zhu et al. 2018).

La capacidad de adsorción de metales en disolución en los carbones activados es buena. Por ejemplo, Karnib et al. (2014) estudiaron la adsorción de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} en medio acuoso empleando sílice, carbón activado comercial y un híbrido entre ambos. Según estos autores, el carbón activado tarda en alcanzar el equilibrio de adsorción en 24 horas y llega a tener unas capacidades máximas de adsorción de 178, 294, 400, 345 y 61 mg/g respectivamente para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Cr^{3+} . Aunque en

este caso presentan cinéticas lentas, la capacidad de adsorción del carbón activado es notoria. Kadirvelu y Namasivayam (2003) estudiaron el uso de carbón activado procedente de la carbonización de fibras naturales, para adsorber Cd^{2+} de disoluciones acuosas. Obtuvieron que este material es buen adsorbente de este ion, ya que tiene una capacidad máxima de adsorción de 93 mg/g y alcanza el equilibrio en 60 minutos. Ge y Fan (2011) ensayaron la adsorción de Pb^{2+} y Cd^{2+} en disoluciones acuosas empleando un carbón activado derivado de la carbonización de un carbón activado comercial combinado con quitosan. Este material alcanzó el equilibrio de adsorción en 1,5 horas, con unas capacidades máximas de adsorción de 125 y 69 mg/g para Pb^{2+} y Cd^{2+} , respectivamente. Kobya (2004) estudió la capacidad de adsorción de un carbón activado derivado de cáscara de avellana, alcanzado el equilibrio de adsorción de Cr^{6+} al cabo de 50 horas, y llegando a una capacidad máxima de 170 mg/g.

- **Nanofibras de carbono**

Las nanofibras de carbono (NFC) son filamentos de carbono discontinuos cuyos diámetros se encuentran entre 20 y 80 nm. Su estructura interna es similar a la del grafito y su morfología semejante a la de los nanotubos (Ver Fig. 2.11), pero hay que considerar que los planos de grafito están orientados con un ángulo con respecto al eje de la fibra. Se han descrito cuatro tipos de nanofibras (Junta Directiva del GEC 2006):

- Platelet: Los planos grafiticos son perpendiculares al eje de la fibra, de modo que la conducción eléctrica no está favorecida en la dirección del eje del nanofilamento. Pueden ser tanto rectos con respecto al eje, como helicoidales (nanocoils).
- Fishbone o Herringbone: Los planos grafiticos están inclinados cierto ángulo, siendo su sección poligonal, por la geometría de la partícula catalítica. Pueden ser macizos o huecos.
- Ribbon: Es un tipo de estructura de planos grafiticos paralelos al eje, que puede confundirse fácilmente con los nanotubos de carbono de tipo multipared.
- Stacked cup. Semejante a la estructura Fishbone, excepto que las fibras son huecas siempre, su sección es circular y su canal muy ancho.

En la Fig. 2.13 se representa de forma gráfica cada una de las estructuras posibles en nanofibras de carbono.

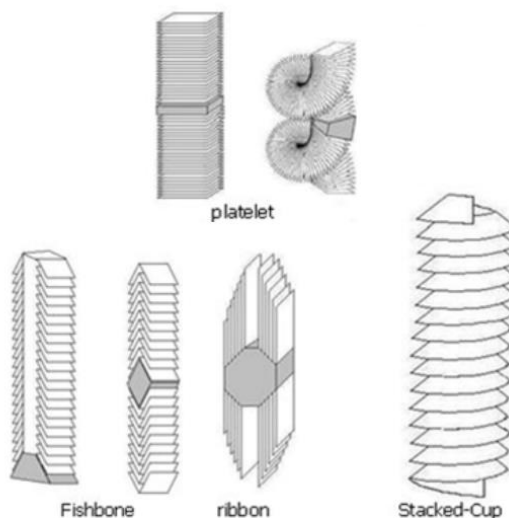


Fig.2.13: diferentes estructuras que se dan en nanofibras de carbono (Junta Directiva del GEC 2006).

Las nanofibras poseen buenas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas (Zhu et al. 2018). Zhao et al. (2018) funcionalizaron nanofibras de carbono con ácido nítrico para aplicarlas al tratamiento de aguas, más concretamente a la adsorción de Pb^{2+} en medio acuoso. Empleando este material se llega a una capacidad de adsorción máxima de 143,3 mg/g de Pb^{2+} , y la cinética alcanza el equilibrio al cabo de 3 horas. A su vez regeneraron este material con HCl, manteniéndose prácticamente inalterable su capacidad de adsorción a lo largo de 5 ciclos consecutivos.

○ **Nanotubos de carbono**

Los nanotubos de carbono son nanomateriales que han sido descubiertos hace relativamente poco (fueron observados por Iijima en 1991). Respecto a su estructura, consisten en cilindros largos constituidos a partir del enrejado hexagonal del grafito y cerrados gracias a dos piezas de semifullerenos presentes en sus extremos. De manera ideal, un nanotubo de carbono estaría constituido por una o varias capas cilíndricas y concéntricas de grafito con una separación entre ellas entre 0,34-0,36 nm, que a su vez es la existente entre dos láminas de grafito (Varshney 2014). En la Fig. 2.14 se representa la apariencia de un nanotubo de carbono de forma esquematizada

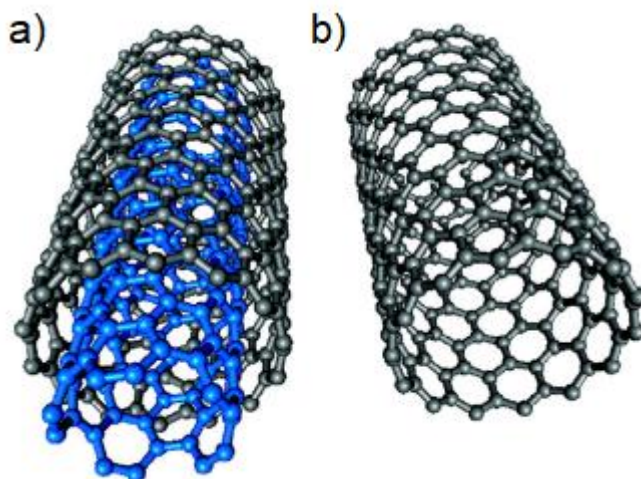


Fig. 2.14: esquema de la estructura de los nanotubos de carbono. a) MWCNT b) SWCNT (Ihsanullah et al. 2016).

Hay dos tipos de nanotubos de carbono en función de su estructura: nanotubos de pared simple (SWNT: Single Wall NanoTube) o de pared múltiple (MWNT: Multi Wall NanoTube). Los nanotubos concéntricos se mantienen unidos por fuerzas de Van der Waals y pueden llegar a tener entre 2 y 50 capas (Harris 2013).

Estos materiales se sintetizan a través de tres diferentes técnicas: la descarga de arco eléctrico (EAD), la ablación láser (LA) y la deposición química en fase vapor (CVD) (Varshney 2014; Pilatos et al. 2016). La estructura tan característica de estos materiales les confiere dureza, elasticidad, y resistencia térmica, mecánica y de tracción. Es por ello que su aplicación es muy amplia, desde aplicaciones médicas (medicamentos y músculos artificiales) hasta aplicaciones energéticas como electrodos de alta capacitancia (Harris 2013).

Vuković et al. (2010) estudiaron la adsorción de Cd^{2+} en medio acuoso empleando como adsorbente nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs) tratados químicamente para favorecer la formación de grupos carboxílicos superficiales. Los estudios muestran que la cinética de adsorción es rápida, alcanzando el equilibrio en 40 minutos, y una capacidad máxima para adsorber Cd^{2+} de 25,7 mg/g.

○ **Geles de carbón**

Los geles de carbón son materiales carbonosos sintetizados a través del método sol-gel. El “sol” es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, y un coloide

es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (1-1.000 nm) que las fuerzas gravitatorias son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de Van der Waals e interacciones electrostáticas. Cabe tener en cuenta a su vez que un “sol” o suspensión coloidal no se debe confundir con un aerosol, puesto que esto último es una suspensión de partículas en un gas. Un gel se puede describir como un sistema formado dos fases continuas sólida y líquida de forma coloidal. La polimerización sol-gel de un monómero polifuncional da lugar a la formación de un gel entrecruzado (Brinker C.J. 1990).

El método más usual para preparar geles de carbón consiste en la polimerización sol-gel de resorcinol, (1,3-dihidroxibenceno) y formaldehído en disolución acuosa. Para ello se disuelven ambos reactivos junto al catalizador, y se someten a un programa de temperaturas-tiempo en un recipiente sellado. Una vez obtenido el gel, se seca, se carboniza y se activa dependiendo de las aplicación a la que está destinado (Osińska 2017).

En función de las condiciones de síntesis se obtienen diferentes tipos de geles de carbón:

- Aerogeles: cuando el secado se realiza en condiciones supercríticas. De este modo, se mantiene al máximo el esqueleto poroso del gel. Para ello, lo primero es intercambiar el disolvente empleado durante la reacción con un disolvente orgánico. A continuación, este disolvente orgánico se intercambia con otro disolvente que tenga menor tensión superficial, que será el que se lleve a condiciones supercríticas. El disolvente que más se suele utilizar es el CO₂, que tiene unas condiciones supercríticas bastante moderadas (45°C y 11 MPa). Al alcanzar dicho estado, desaparece la distinción entre fases, eliminando el disolvente manteniendo la estructura porosa del gel (Liang et al. 2000).
- Xerogeles: si el secado se realiza en estado subcrítico, es decir, de manera convencional. En este caso, al material se le somete calor con el fin de provocar la evaporación del disolvente. Este método provoca tensiones en el interior del esqueleto poroso del gel debido a la tensión superficial, pudiendo provocar el colapso de la estructura porosa. Sin embargo, cuando la evaporación se da de forma gradual, el colapso de los poros es mínimo (Al-Muhtaseb y Ritter 2003). Actualmente se está estudiando el uso de la técnica de microondas para secar

xerogeles en lugar de por convección, resultando en un sistema más rápido y más eficiente desde el punto de vista energético (Osińska 2017). En la Fig. 2.15 se representa las consecuencias sobre la estructura de los secados supercríticos y subcrítico.

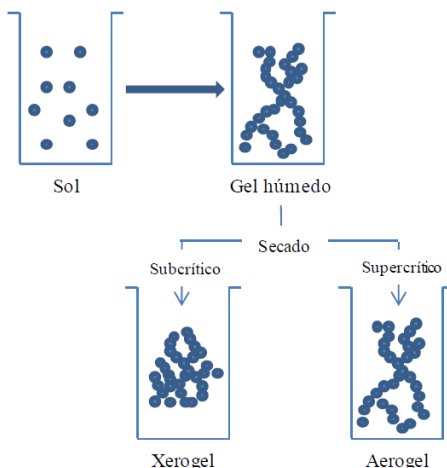


Fig. 2.15: consecuencias sobre la estructura de los secados supercrítico y subcrítico (Mestanza 2012).

- Criogeles: secado por liofilización. Se congela el disolvente del interior del gel y se elimina por sublimación, de manera que en ningún momento se forma la interfase vapor-líquido, evitando el colapso de su estructura porosa (Yamamoto et al. 2002).

El empleo de estos materiales en el tratamiento de aguas es muy diverso. A modo de ejemplo, Osińska (2017) realizó ensayos con xerogel para adsorber Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} en medio acuoso, alcanzando unas capacidades máximas de 17, 6, 4,5 y 4 mg/g, respectivamente. Empleando este material, se alcanzó el equilibrio de adsorción al cabo de 24 horas, para todos los iones ensayados.

○ **Grafeno**

El grafeno se define como una fina lámina plana de átomos de carbono con hibridación sp^2 en dos dimensiones (2D). Su estructura se representa en la Fig. 2.16, y en la misma se puede apreciar cómo las láminas se pueden asociar espacialmente para dar fullereno, nanos tubos de carbono y grafeno. De forma natural se encuentra en el grafito natural procedente de yacimientos. La estructura del grafito se dispone en láminas de grafeno de forma apilada. Aunque los físicos Andre K. Geim y Konstantin S. Novoselov consiguieron aislar una lámina de grafeno ya en 2004, no fue hasta el año 2010 cuando el grafeno comenzó a generar interés en el resto de los científicos, al ganar sus descubridores

el Premio Nobel de física. Debido a que tiene un tamaño muy pequeño (50 nm) se le considera un nanomaterial.

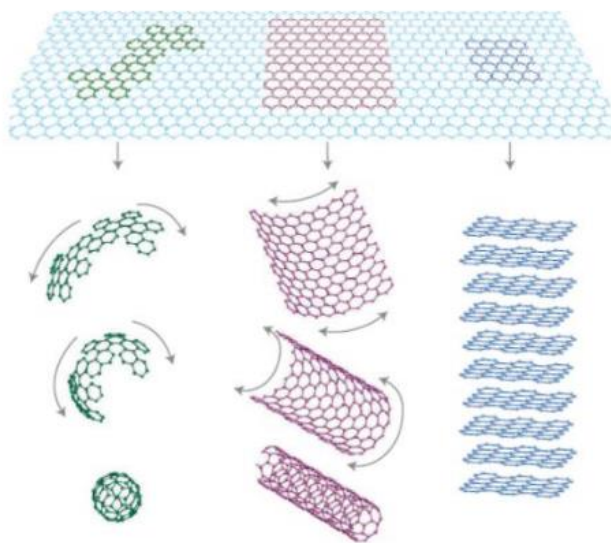


Fig. 2.16: grafeno como unidad estructural básica (Pérez Mas 2017).

Respecto a sus propiedades, lo más destacable es que se trata de un buen conductor, puesto que, debido a su estructura, permite que sus electrones se comporten como partículas sin masa que pueden moverse libremente por toda la lámina. Esto le confiere propiedades interesantes en su aplicación en dispositivos electrónicos. A su vez, su resistencia mecánica y elasticidad, permite su uso en el campo biomédico en la fabricación de sensores, en espectroscopia de masa, en diferenciación celular y control de su crecimiento y para el tratamiento del cáncer, entre otros (Paolo 2018).

Este material se puede oxidar, mediante oxidación química. De este modo se favorece la formación de grupos oxigenados a lo largo de la lámina, dando lugar a óxido de grafeno (GO), el cual se usa en tratamiento de aguas como adsorbente (Peng et al. 2017). En la Fig. 2.17 se representa un esquema de la estructura de una lámina de óxido de grafeno.

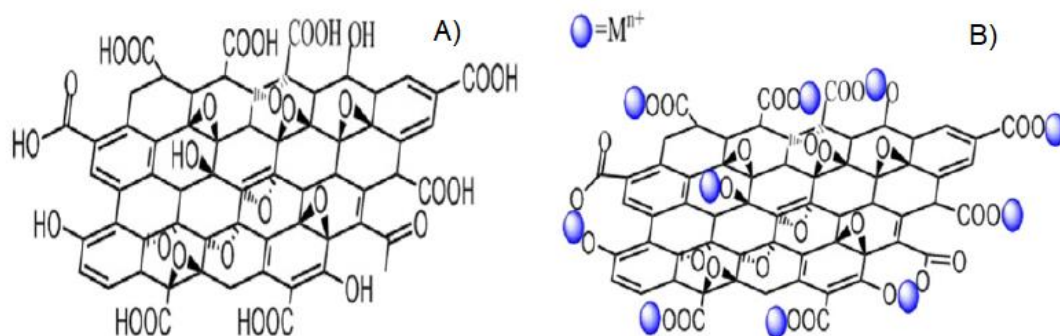


Fig. 2.17: esquema de una lámina de óxido de grafeno. A) antes de la adsorción B) después de la adsorción del metal M^{n+} (Peng et al. 2017).

El grosor típico de las hojas de GO es aproximadamente 0,7-1,2 nm, siendo más grande que del grafeno ideal (0,335 nm) debido a la presencia de grupos oxigenados (carboxilo y grupos hidroxilo) en ambos lados de la lámina GO (McAllister et al. 2007).

En cuanto a su síntesis, para la misma se pueden emplear una gran variedad de métodos como la exfoliación mecánica o la molienda de bolas de grafito, el crecimiento de grafeno mediante grafitación térmica de carburo de silicio, el crecimiento de grafeno por deposición de vapor químico (CVD), la exfoliación en fase líquida, la descompresión de nanotubos de carbono, o la reducción del óxido de grafeno. El problema es que su síntesis es difícil, lo que encarece el material (Peng et al. 2017).

Tan et al. (2015) sintetizaron y funcionalizaron láminas de grafeno; además estudiaron sus propiedades como adsorbente de Cu^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} en medio acuoso. La capacidad máxima de adsorción obtenida fue de 72, 83 y 62 mg/g para el Cu^{2+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} , respectivamente. La adsorción empleando este adsorbente es muy rápida, alcanzando el equilibrio en 15 minutos. Yari et al. (2015) evaluaron la capacidad del óxido de grafeno tratado con cisteamina para adsorber Pb^{2+} en medio acuoso, alcanzando el equilibrio en 60 minutos y una capacidad de adsorción de dicho metal de 22 mg/g, cuando el pH es 6. Cui et al. (2015) trataron óxido de grafeno con EDTA (Ácido etilendiaminotetraacético) para adsorber metales pesados en disolución. En este caso el equilibrio de adsorción se alcanzó en 40 minutos, llegando a unas capacidades máximas de adsorción de Pb^{2+} , Hg^{2+} y Cu^{2+} de 508, 268 y 301 mg/g, respectivamente.

○ **Carbón mesoporoso**

Los carbones mesoporosos son materiales carbonosos semejantes a los carbones activados pero con la diferencia de que, en este caso, el tamaño de sus poros se encuentra más cerca del intervalo de los mesoporos y macroporos. Por ello, resulta interesante su aplicación para la adsorción de moléculas grandes (colorantes, proteínas, etc), así como en catálisis (Darmstadt et al. 2003). Pero no solo eso, sino que incluso su aplicación en la adsorción de todo tipo de compuestos, es interesante, ya que al haber una amplia mayoría de mesoporos en su superficie, la difusión de materia no impediría el proceso de adsorción. El principal problema del uso de carbón activado es su estructura desordenada y la presencia de micro poros, los cuales provocan que el proceso de adsorción sea lento (Barczak et al. 2015). Por ello, el empleo este tipo de materiales supliría la principal desventaja de usar carbón activado. Existen cuatro métodos de obtención de carbón mesoporoso: activación catalítica, método sol-gel, carbonización con polímeros y con plantilla.

- Activación catalítica: En este método se parte de una matriz de carbono con partículas catalíticas en su interior, las cuales dirigen la formación de poros en dicha matriz. Lo más común es emplear partículas de níquel metálico para obtener poros de 10 nm, los cuales, en base a la clasificación de la IUPAC, se consideran mesoporos. También se usan compuestos organometálicos. El método presenta el inconveniente en el caso de tratamiento de aguas, de que el metal que se ha usado como precursor puede migrar a la disolución contaminando el agua a tratar (Tamai et al. 2000).
- Carbonización con polímeros: Este método consiste en combinar dos polímeros inmiscibles con distinta estabilidad térmica. Uno de ellos será la matriz carbonosa y el otro se descompondrá, provocando la formación de poros. La interacción entre ambos polímeros determinará la morfología del carbón (Kyotani 2000). En la Fig. 2.18 se muestra de forma esquemática la síntesis de carbón mesoporoso a través de carbonización por polímeros.

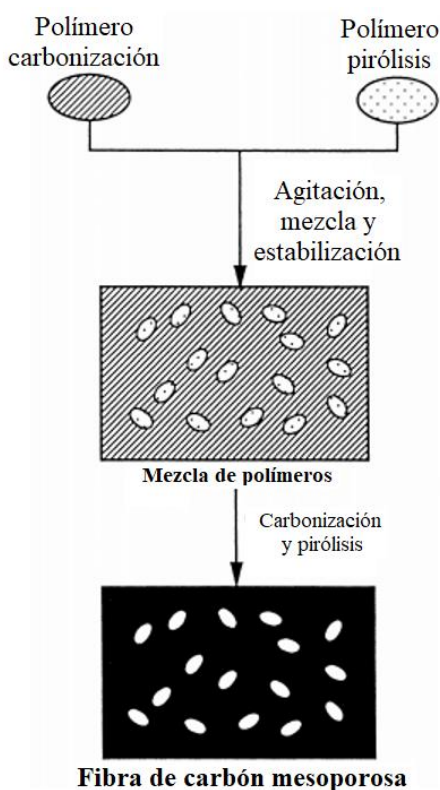


Fig. 2.18: Esquema de síntesis de carbones mesoporosos por carbonización de mezcla de polímeros (Kyotani 2000).

- Método sol-gel: es semejante al expuesto con anterioridad para la formación de geles de carbón. Consiste en la polimerización sol-gel inducida con catalizador, resorcinol, (1,3-dihidroxibenceno) y formaldehído en disolución acuosa. La mezcla se somete a un programa de temperaturas para la formación del gel, el cual posteriormente se seca, se carboniza y se activa en función de las aplicaciones a las que vaya destinado (Osińska 2017).
- Con plantilla: Este método consiste en la carbonización de un compuesto orgánico que sería la fuente de carbono, en los poros de una sustancia inorgánica, la cual actúa de plantilla o promotor para la formación de poros a través de la eliminación de dicha plantilla. Este método presenta la gran ventaja de que es posible ajustar las propiedades del material a sintetizar en función de la plantilla seleccionada; esto permite que sea un método versátil (Karandikar et al. 2007). Existen dos métodos de síntesis:

- Impregnación en fase líquida: se impregna la plantilla con un polímero o pre-polímero (sacarosa, resina fenólica, pirrol, etc) en fase líquida antes de proceder a la carbonización del material.
- Impregnación en fase vapor: igual que el caso anterior, solo que el pre-polímero se introduce en fase vapor.
- Descomposición química en fase vapor: el carbono se deposita dentro del molde por descomposición de un hidrocarburo a elevada temperatura (Kyotani 2000)

Respecto a la plantilla, se pueden emplear una gran diversidad de materiales: zeolita, gel de sílice, sílice estructurada, etc. El más empleado es el gel de sílice, ya que este permite obtener unos poros más orientados hacia el tamaño deseado. A su vez cabe destacar que, en función de la plantilla empleada, se clasifican los carbones mesoporosos en dos grupos:

- **Carbones ordenados mesoporosos (OMCs)**

Son aquellos carbones mesoporosos con una estructura claramente definida, en la que los poros mantienen unos tamaños muy concretos. Como fuente de carbono se suele emplear sacarosa, alcohol furfurílico o resinas fenólicas. Se emplean sólidos porosos ordenados como MCM-48 y SBA-15 como plantilla en el proceso de síntesis. Posteriormente se elimina la plantilla de gel de sílice con ácido fluorhídrico (HF) o exponiéndola durante un tiempo prolongado a una disolución de NaOH caliente (Ryoo et al. 2001a). A su vez, la plantilla puede presentar puentes o no entre las partículas que componen la plantilla. En la Fig. 2.19 se representa las diferencias estructurales que tienen la aplicación de ambos tipos de tamices. En la Fig. 2.20 se representa la micrografía SEM de un OMC.

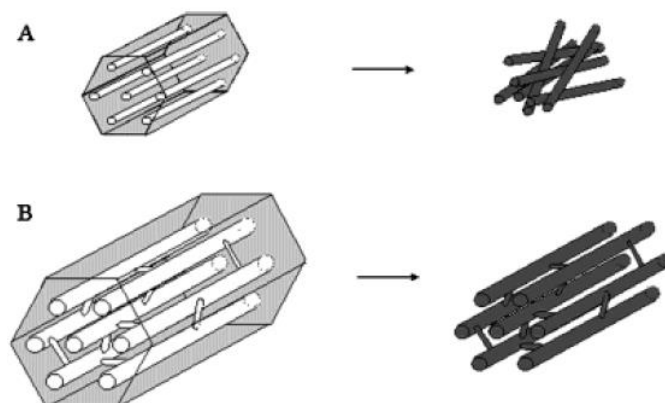


Fig. 2.19: Diferencias en la eliminación de plantillas con o sin puentes (Ryoo et al. 2001b). a) sin puentes (MCM-48), b) con puentes (SBA-15).

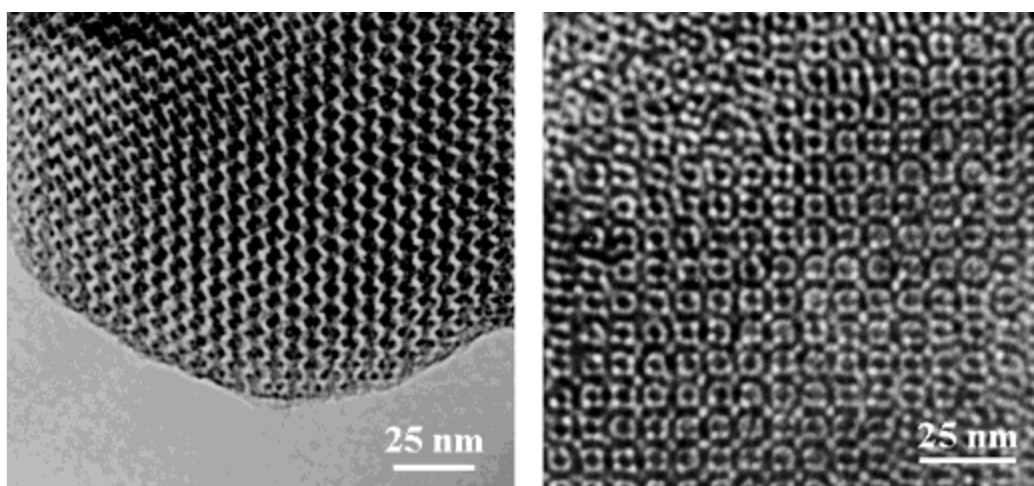


Fig. 2.20: Micrografía SEM de un OMC visto en dos direcciones (Ryoo et al. 2001b).

- **Carbones mesoporosos desordenados (DMCs)**

Se emplea el mismo método que para los OMCs, es decir, por eliminación de la plantilla, pero con gel de sílice en lugar de con SBA-15. Se obtienen materiales carbonosos con ningún orden, pero con una mesoporosidad elevada. Presentan la ventaja de que su coste es menor, ya que la plantilla se trata de un material comercial barato. Sus características estructurales son parecidas a las de los OMCs. La única diferencia está en que en los DMCs la distribución de tamaño de poros es más amplia que en el caso de los OMCs. Este hecho no es importante para la adsorción, puesto que, en ambos casos, al tratarse de poros grandes, la difusión de materia dentro de la partícula no se ve impedida.

Las distribuciones de tamaño de poros en los DMCs dependen en su mayoría del llenado de los poros. Con todo ello se establecen tres vías de síntesis, las cuales se representan de forma esquemática en la Fig. 2.21. Cuanto mayor es la cantidad de la fuente de carbono (normalmente sacarosa) con respecto a la de plantilla, mejor es el llenado (Fuentes y Nevskaia 2003).

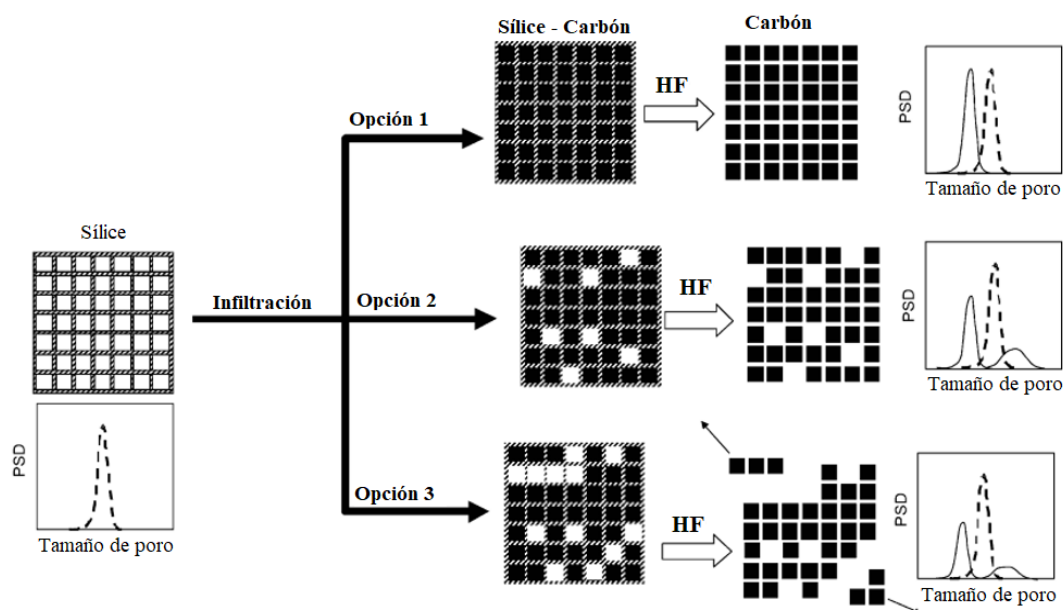


Fig. 2.21: mecanismo de llenado de poros en función de la cantidad de fuente de carbono (Fuentes y Nevskaia 2003).

En la vía 1, la superficie de la plantilla se llena por completo. En la vía 2 el llenado de los poros de la plantilla no es idóneo pero los poros no están interconectados. Por último, en la vía 3, el llenado de los poros no es bueno, y a su vez estos están interconectados (Fuentes y Nevskaia 2003).

Barczak et al. (2015) estudiaron la adsorción de zinc, plomo, cobre y cadmio sobre carbones mesoporosos ordenados (OMCs) obteniendo no solo velocidades de adsorción rápidas, sino también capacidades de alrededor de 30 mg/g para zinc y 180 mg/g para plomo. Zhang et al. (2018) sintetizaron un OMC con el objetivo de adsorber verde de malaquita y Pb^{2+} en disolución acuosa. Respecto a la adsorción de Pb^{2+} , éste llegó a alcanzar una capacidad máxima de adsorción de 199 mg/g y el equilibrio de adsorción lo alcanzó en 125 minutos. Li et al. (2018) sintetizaron un OMC magnético con buenas

propiedades de adsorción de Pb^{2+} y Cr^{3+} en medio acuoso, alcanzando este material unas capacidades máximas de adsorción de estos metales de 120 y 45 mg/g, respectivamente. Las cinéticas de adsorción a su vez fueron rápidas, puesto que en el caso de la adsorción de Pb^{2+} , se alcanzó el equilibrio al cabo de 80 minutos, y para la adsorción de Cr^{3+} en 45 minutos. Hamad et al. (2016) estudiaron la capacidad de adsorción de Cu^{2+} y Pb^{2+} en medio acuoso, empleando un OMC modificado sintetizado por ellos. Obtuvieron unas capacidades máximas de adsorción muy altas: 222 y 1.753 mg/g para Cu^{2+} y Pb^{2+} respectivamente, y alcanzando el equilibrio de adsorción en 40 minutos. Sin embargo, la síntesis de este material es muy costosa, el uso de tamices moleculares para la síntesis de OMCs y su posterior funcionalización encarecerían el proceso de síntesis.

2.6.3. Otros adsorbentes

Existe una gran variedad de adsorbentes, incluso se llegan a combinar para dar lugar a materiales con buena capacidad de adsorción. Por ejemplo, Karnib et al. (2014) sintetizaron un híbrido de sílice y carbón activado para adsorber Ni^{2+} en medio acuoso, reteniendo el 92 % del ion en disolución y alcanzando el equilibrio en 24 horas.

En este apartado se van a exponer dos adsorbentes muy empleados y que no se pueden clasificar entre los tipos de adsorbentes anteriores, estos son: la alúmina y el gel de sílice.

- Alúmina

Las alúminas ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$) consisten en sólidos iónicos, que se pueden presentar en una gran diversidad de estructuras en función del calentamiento que se aplique durante su síntesis. Comercialmente, las más empleadas son en forma γ , obtenidas mediante el calentamiento de cualquiera de las formas trihidratadas de óxido de aluminio (gibbsita o bayerita). Estos sólidos tienen áreas superficiales del orden de 150 y 400 $\text{m}^2 \cdot \text{g}$ con tamaños de poro en el intervalo de los mesoporos entre 20 y 60 Å, dependiendo de la forma y el material de partida (Yang 2003).

Rahmani et al. (2010) emplearon alúmina para adsorber Pb^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} en medio acuosos, obteniendo unas capacidades máximas de 125, 83 y 59 mg/g respectivamente. El equilibrio de adsorción se alcanza en 3 horas, lo cual es lento, debido principalmente a las propiedades estructurales del material.

- **Gel de sílice**

El gel de sílice comercial es un material con estructura amorfa, y un gran volumen de poros de tamaño superior a 20 Å, los cuales se podrían considerar mesoporos. Respecto a su química, está compuesto prácticamente por SiO₂. El gel de sílice se sintetiza a través de dos métodos: la polimerización del ácido silícico y la agregación de partículas coloidales de sílice. De forma comercial, se suele utilizar más la polimerización del ácido silícico. El resultado es una dispersión de partículas finas de dicho ácido (SiO₂·nH₂O). Éste, es altamente reactivo y polimeriza dando lugar a un precipitado blanco el cual es el gel de sílice. Posteriormente se le somete a unas condiciones (pH, temperatura de activación y concentración inicial) determinadas para modificar sus propiedades (Yang 2003).

Karnib et al. (2014) estudiaron la adsorción de Ni²⁺ empleando sílice, carbón activado y un híbrido entre ambos. Respecto a la sílice, esta alcanzó una capacidad máxima de adsorción de Ni²⁺ de 312 mg/g, y la cinética de adsorción alcanza el equilibrio en 24 horas.

2.7. TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN Y EXTRACCIÓN DE METALES ESTRATÉGICOS

De manera global hay que tener en cuenta que la implantación industrial de un proceso de recuperación de un metal se aborda a través de una combinación de técnicas (Hassanien et al. 2017). En función del objetivo que se consigue en cada una de ellas, se pueden dividir en dos grupos:

- Técnicas de extracción o pre-concentración: en las cuales se consigue separar la especie de interés de una matriz o agua real y se concentra.
- Técnicas de recuperación: en las que se obtiene la especie metálica de interés ya purificada.

Un ejemplo que se lleva cabo en la industria es el correspondiente a la separación del indio presente como impureza en menas de zinc. El residuo de zinc contiene aproximadamente 120 mg/L de indio y se somete a un proceso de lixiviación de ácido sulfúrico para proporcionar una solución que contiene indio en el intervalo de 50-70

mg/L. El carbonato de calcio se usa para neutralizarlo en dos etapas para concentrar el contenido de indio a aproximadamente 2 g/L. La extracción con disolvente produce una solución acuosa que contiene 20-30 g/L de indio. Finalmente, la solución se somete a electrorrefinado a fin de producir metal de indio con una pureza del 99,99 % (Alfantazi y Moskalyk 2003).

La extracción y recuperación de los metales pesados, y con más hincapié en los metales estratégicos, es un aspecto importante a considerar, debido no sólo a su toxicidad (cómo se ha expuesto anteriormente), sino también al elevado valor añadido que tienen. Es por ello que su recuperación de las aguas, ya sea industriales o residuales, debe considerarse como una alternativa ya que, debido a la creciente actividad industrial, la presencia de metales pesados en las aguas es cada vez mayor (Jadhav y Hocheng 2012). En la siguiente Tabla 2.7 se muestra los metales presentes en algunos residuos industriales.

Tabla 2.7: tipos de residuos generados en industria y presencia de metales pesados en los mismos.

Tipo de residuo	Metales presentes
Baterías usadas	Ni, Cd, Ag
Residuos electrónicos	Cu, Sn, Au, Ag, Ni, Al, Zn
Residuos de rayos-X	Ag
Cenizas	Cu, Zn, Ni, Al, Cr, Pb
Residuos de refinado de petróleo	Ni, Co, Mo
Residuos de refinado de metales	Cr, Ni, Cu, Au, Ag, Cd

2.7.1. Extracción y pre-concentración de metales

En primer lugar, debido a que en las aguas a tratar, los metales estratégicos son minoritarios y el efecto de la matriz es importante, es conveniente pre-concentrarlos además de separarlos del resto de componentes de la matriz, antes de emplearlos en las diferentes técnicas para la recuperación de los mismos (Hassanien et al. 2017). A

continuación, se exponen las técnicas más utilizadas para la extracción y pre-concentración de iones metálicos en disolución acuosa.

2.7.1.1. Intercambio iónico

Este método consiste en hacer pasar el agua a tratar a través de un lecho que contiene un sólido (generalmente una resina) que intercambia los iones dispuestos en su estructura, por la especie iónica que nos interesa eliminar. Este método es selectivo, pero las resinas de intercambio iónico no son económicas, lo cual encarece el proceso bastante. Esta tecnología se implementa a escala industrial a través de un lecho fijo (Vassilis 2010a).

Hassanien et al. (2017) estudiaron la concentración y extracción de galio, indio y talio empleando resinas sintéticas, mostrando una capacidad de intercambio de 62, 81 y 133 mg/g, respectivamente. En sus ensayos llegaron a alcanzar un factor de pre-concentración de casi 200, comparándolo con la concentración de estos metales en el agua a tratar. Riveros (1990) investigó la extracción de galio del licor de Bayer obtenido de Alcan International que contiene 120 mg/L de galio, empleando una resina comercial de amidoxima. El vanadio fue extraído a la vez que el galio de forma eficiente. López Díaz-Pavón et al. (2014) evaluaron la capacidad de una resina comercial de intercambio catiónico en la adsorción selectiva de indio en una disolución que a su vez contiene Fe^{3+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} , mostrando este material una buena selectividad a intercambiar sus iones con el In^{3+} antes que con el resto de iones metálicos presentes en su matriz. En base a sus resultados, esto es debido a los grupos sulfónicos que presenta esta resina en su superficie.

2.7.1.2. Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es la metodología más empleada para extraer metales estratégicos de aguas contaminadas con otros metales. Este método consiste en poner en contacto una fase acuosa con otra fase líquida orgánica, la cual por afinidad permite la concentración y separación del metal de interés, concentrándolo y separándolo del resto de especies que se encuentran en la matriz acuosa (Dai et al. 1999).

Flett (2005) estudió esta metodología para extraer cobalto de una disolución de cobalto y níquel, empleando una fase orgánica basada en ácidos alquil fosfónicos. Obtuvieron que tratando un agua con 0,22 g/L de Co^{2+} y 89,6 g/L de Ni^{2+} , se llega a concentrar en la fase orgánica el cobalto hasta alcanzar 2,5 g/L quedando en la fase acuosa

0,1 g/L de cobalto. Onghena et al. (2017) evaluaron la separación de cobalto de un agua real usando fosfónico, en concreto cloruro de trihexil (tetradecil) fosfónico, extrayendo casi el 100 % del cobalto en disolución, separándolo del níquel presente en la matriz.

Leveque y Helgorsky (1979) describieron por primera vez la separación del galio del resto de metales presentes en el licor de Bayer a través de este método, usando el extractante comercial Kelex-100, el cual consiste en 8,5 % en volumen de queroseno y 10% en volumen de decanol como modificador. Añadieron n-decanol de 8,5 % en volumen en el extractante Kelex-100 durante el lavado con ácido, optimizando la separación de fases. A través de este método se separó el 95 % del galio contenido en el licor Bayer. Puvvada et al. (1998) utilizaron el mismo extractante (Kelex-100) para extraer galio de un licor de proceso Bayer que contenía aproximadamente 80 g/L de Al_2O_3 , 450g/L de Na_2O y 180 ± 10 mg/L de Ga^{3+} . La fase orgánica consistió en 14% en volumen de Kelex-100 como agente de extracción, 10% en volumen de iso-decanol como modificador y 76% en volumen de queroseno como diluyente. La etapa de extracción recuperó 89,7% del galio, con una concentración inicial de 171 mg/L. La etapa de lavado eliminó el 98% del aluminio y el 96,5% del sodio extraído conjuntamente después de 1 hora de lavado con HCl 6 M. Los autores concluyeron que la concentración de Ga^{3+} es la clave para mejorar la viabilidad del proceso, ya que cuanto mayor es la concentración del metal de interés más eficiente será el proceso.

2.7.1.3. Hidrometalurgia

La hidrometalurgia es un proceso en el cual las reacciones químicas se llevan a cabo en soluciones acuosas u orgánicas, lo que permite la extracción de metales de sus residuos sólidos. En cuanto a la lixiviación, se trata de la técnica hidrometalúrgica más usada, se han empleado diferentes ácidos: ácido nítrico, mezclas de ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico, ácido sulfúrico, mezclas de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno, agua regia, cloruro férrico, yoduro de potasio, mezcla de yoduro y nitrito, etc. En la etapa de concentración y purificación de la solución, las soluciones se someten a procedimientos de separación tales como extracción con disolvente, precipitación, cementación,

intercambio iónico, filtración y destilación para aislar y concentrar los metales de interés, estos métodos son relativamente caros (Kentish, S.E.; Stevens 2001).

2.7.1.4. Biohidrometalurgia

Esta tecnología es la más empleada en la industria minera. Hasta la fecha, varios métodos biometalúrgicos se han explotado comercialmente en sistemas bien mecanizados y diseñados que se pueden categorizar bajo el término biohidrometalurgia. La biolixiviación se ha aplicado con éxito y comercialmente en biohidrometalurgia para extraer cobre y metales preciosos de minerales (Zhou et al. 2009). Mishra et al. (2007) estudiaron el proceso de biolixiviación empleando bacterias quemolitotróficas de oxidación de azufre, alcanzando una extracción en el lixiviado de 88,3% Ni, 46,3% Mo y V 94,8% después de 7 días.

Los procesos biotecnológicos, se basan en las interacciones entre metal y microorganismos, lo que permite el reciclado de metales por procesos similares a los ciclos biogeoquímicos naturales, y por lo tanto el impacto al medio ambiente es menor que otras tecnologías; además su costo es relativamente menor ya que requieren poca energía. Sin embargo, si se tratan caudales grandes de agua, estos procesos se encarecen notablemente (Brierley 2008). Muchos estudios tratan la extracción de metales de diversas fuentes, tales como lodo, cenizas volantes, sedimentos, suelos, baterías, desechos electrónicos, etc. El proceso de lixiviación microbiana, utilizando microorganismos aeróbicos que oxidan azufre y hierro, ha demostrado ser capaz de diluir los metales pesados asociados con los sólidos. Se han usado bacterias y hongos heterotróficos (*Bacillus* sp., *Aspergillus niger* y *Penicillium simplicissimum*, *Saccharomyces cerevisiae*, y *arrowia lipolytica*) para movilizar metales (Jadhav y Hocheng 2012).

A modo de ejemplo, Xu et al. (2007) estudiaron la concentración de galio procedente de ceniza de combustión que tiene Fe^{2+} y Ga^{3+} empleando disoluciones ácidas con ácido sulfúrico para lixiviar el metal. En condiciones óptimas consiguen la completa lixiviación del galio. Posteriormente lo precipitan con fosfato y, de esta manera, quedan retenidos el

hierro y el galio, pudiéndose separar de la disolución acuosa por decantación. El lodo alcanza unas concentraciones de 31,0 y 0,1 g/L de hierro y galio, respectivamente. De esta forma se separa

2.7.2. Recuperación y purificación de metales estratégicos en disolución acuosa

Transcurrida la etapa de pre-concentración, la corriente de agua rica en el metal de interés se lleva en la siguiente unidad del proceso, para obtener la especie metálica o la sal de dicho metal, en función de la aplicación se le vaya a dar, a través de cementación o de tratamiento electroquímico (Jadhav y Hocheng 2012). También se puede recuperar la especie metálica a través de pirometalurgia. A continuación, se exponen con detalle cada uno de las distintas técnicas.

2.7.2.1. Pirohidrometalurgia

Los procesos pirometalúrgicos pueden ser una solución general para recuperar elementos valiosos de los desechos sólidos industriales. Estos procesos son eficientes en la purificación de metales, como Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, etc. Por ejemplo, Ojeda et al. (2009) estudiaron la recuperación de oro de diferentes residuos sólidos, obteniendo el 98,23 % de este metal presente en el residuo a 600 °C durante 3.600 s de aplicación y el 98,73% a 600 °C y 5.400 s; de esta forma se minimiza el impacto térmico hacia la matriz que contiene el metal, al disminuir el tiempo del programa de temperaturas. Esta tecnología consiste en el tratamiento térmico para lograr transformaciones físicas y químicas para la obtención del metal. La fundición, el tostado, la conversión y el refinado se consideran métodos pirometalúrgicos utilizados para la recuperación de metales. Se trata de procesos versátiles porque la forma física del residuo a tratar no es tan importante como la requerida en los tratamientos químicos. Sin embargo, este método es bastante caro debido a los requisitos de alta energía y que además produce emisiones contaminantes (Jadhav y Hocheng 2012).

2.7.2.2. Cementación

La cementación es un proceso químico importante y se utiliza para precipitar y recuperar el ion metálico de una disolución por reducción electroquímica espontánea a su estado metálico elemental. Las ventajas de esta metodología son: la recuperación de metales forma metálica, requisitos simples de control, baja energía consumo y, en general es un proceso de bajo coste (Fouad y Abdel Basir 2005). En su trabajo, Abisheva y Zagorodnyaya (2002) estudiaron la aplicación de esta tecnología para obtener galio. El galio se reduce de las soluciones de aluminato mediante la cementación del galio con una aleación de aluminio y galio, llamada aluminio gallam-16. El proceso de cementación se basa en la diferencia de las propiedades de aluminio y galio en soluciones alcalinas. Las impurezas se cristalizan y se eliminan de las soluciones antes de la cementación. Posteriormente, la alimentación, que consiste en una solución de aluminato de sodio con un 0,26% en peso de galio, se agita a 760 rpm a una temperatura de alrededor de 60°C con la aleación de galio y aluminio para aumentar el grado de cementación hasta 99,5 %. Westwood, MacGregor y Payne patentaron un proceso de cementación de galio a partir de soluciones de Bayer con aluminio metálico en forma de virutas o limaduras gruesas. Emplean en el proceso un autoclave a una temperatura elevada que oscila entre 60-450 °C y una presión de 202-10.132 kPa en atmósfera oxidante (Bautista 2003).

En cuanto al uso de esta tecnología para recuperar indio, se suele usar zinc, consiguiendo un depósito de indio de una pureza del 95%. Posteriormente se le somete a electrorrefinado para mejorar la pureza, entorno al 99,5%. En la segunda etapa de electrólisis de dicho refinado se alcanza una pureza del indio en torno a un 99,97% (Alfantazi y Moskalyk 2003).

2.7.2.3. Electroquímica

La técnica electroquímica para la recuperación de un metal en disolución consiste en producir una capa, generalmente metálica, por electrólisis de una solución acuosa que contiene el ion metálico deseado. Los reactores electroquímicos se caracterizan por la presencia de dos electrodos (ánodo y cátodo) de tal manera que, al aplicar una diferencia de potencial entre ambos, se empiezan a producir reacciones de reducción-oxidación, hasta obtenerse el metal de interés depositado en el cátodo en su estado metálico. Este

método es especialmente interesante para la recuperación de metales estratégicos ya que permite obtener la especie metálica con una elevada pureza (López Velázquez y Ordaz 2012). En la Fig. 2.22 se muestra el diagrama de una célula de tratamiento electroquímico para la recuperación de metales.

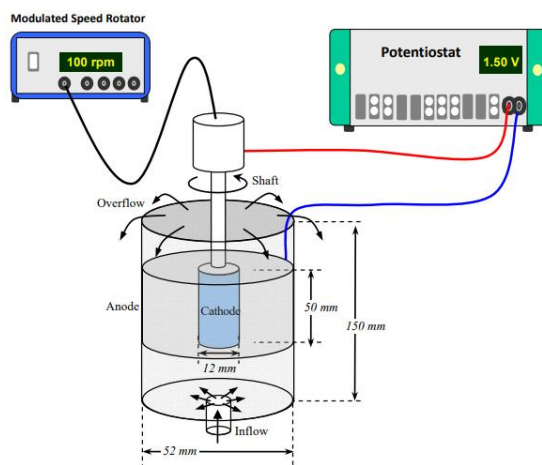


Fig. 2.22.: diagrama de célula de electrodeposición (Wu y Wang 2017).

El proceso es viable para producir películas metálicas de cobalto, aleaciones depósitos con estructura controlada (Freitas et al. 2010). En el caso del indio, la escoria se trata químicamente para proporcionar un metal de indio crudo con un 99% de pureza. El metal impuro luego se somete a una electrólisis adicional para llegar a una pureza de 99,97 % o grados de pureza superior, llegando hasta 99,99 % (Alfantazi y Moskalyk 2003).

Varadharaj (1998) llevó a cabo a pequeña escala ensayos de purificación galio metálico a través de lixiviación ácida y alcalina, seguido de tratamiento electroquímico, obteniéndose galio metálico con una pureza de 99,99 %. A su vez Flamini et al. (2007) estudiaron la electrodeposición de galio en disolución acuosa con cloruros sobre electrodos de carbono vítreo. Los resultados de este autor demostraron que se requieren potenciales muy elevados, lo que implicaría un gasto elevado y dificultaría la implementación a gran escala. Según estos autores, el galio se deposita sobre el ánodo siguiendo una nucleación progresiva, controlada por la difusión de materia.

En el caso del indio, esta metodología permite obtener indio de una pureza elevada (99,9999%) (Alfantazi y Moskalyk 2003). Wu y Wang (2017) hicieron estudios del diseño de una unidad de recuperación de indio a través de este método. Obtuvieron que para un caudal de 762 mL/min en la corriente de alimento al electrolizador, se puede recuperar al menos el 90% del indio, pero menos del 50% de indio se puede reducir utilizando un caudal diez veces mayor. Cabe tener en cuenta que la concentración media de indio en el agua residual a tratar es de 100 mg/L. A su vez, estos autores optimizaron el proceso en base al consumo de energía y el costo del equipo, obteniendo que lo óptimo sería disponer dos celdas de flujo en serie operando a 3.810 mL/min. En la Fig. 2.23 se muestra la evolución con el tiempo de la concentración de In^{3+} dentro de una unidad de electrodeposición.

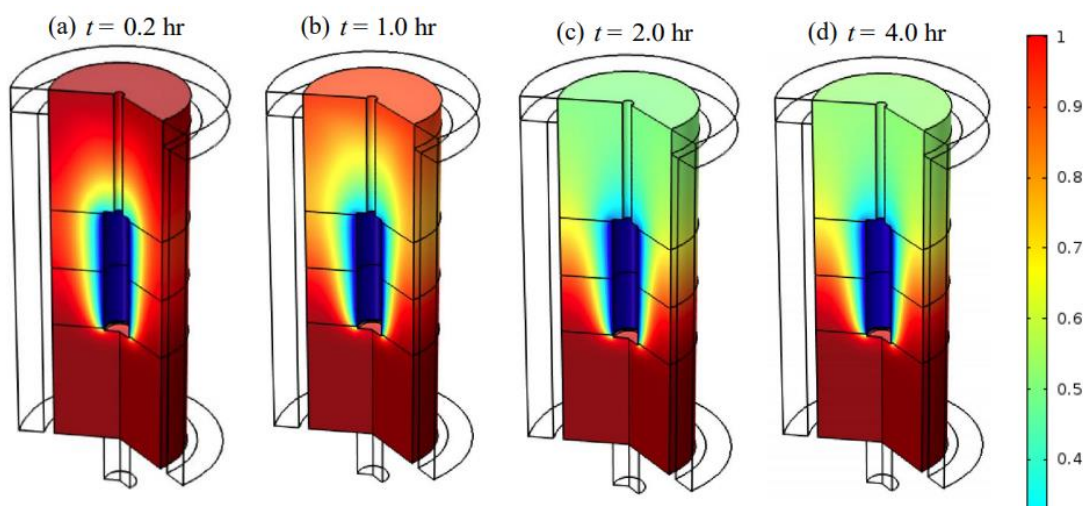


Fig. 2.23: Evolución de $[\text{In}^{3+}]/[\text{In}^{3+}]_{\text{inicial}}$ en un dispositivo de electrodeposición (Wu y Wang 2017).

2.7.3. Recuperación de las especies previamente adsorbidas en materiales carbonosos

En este punto es importante recalcar que el adsorbente más apropiado debería no sólo ser eficiente, rápido y barato, sino que también debe poder regenerarse en su práctica totalidad, para así aplicarlo en ciclos sucesivos. Anteriormente otros autores han ensayado la regeneración de materiales carbonosos, siendo estos materiales estables con sucesivos ensayos de adsorción, además de ser viable la regeneración y por consecuencia la recuperación de las especies adsorbidas en su superficie. A continuación, se exponen algunos estudios.

Wu et al. (2010) evaluaron la regeneración de carbones ordenados mesoporosos mediante soluciones ácidas, como HCl y HNO₃. Esta metodología permite recuperar alrededor del 40% del Zn²⁺ adsorbido y todo el Pb²⁺ adsorbido. La capacidad de adsorción del material tras adsorciones sucesivas apenas cambia (Wu et al., 2010). Suryavanshi y Shukla (2009) estudiaron la capacidad de adsorción de galio y la recuperación del mismo empleando carbón activado. Los ensayos de regeneración los realizaron con disoluciones de HCl, variando la concentración del mismo en la disolución regeneradora entre 0,1 y 1,0 M. Obtuvieron que cuanto mayor es la concentración del ácido más cantidad de galio se recupera, recuperando el 78,3 y el 98,6 % empleando concentraciones de 0,1 M y 1,0 M respectivamente. Barczak et al. (2015) también realizaron ensayos de adsorción de Pb, Zn, Cu y Cd, además de la posterior regeneración. Usaron como adsorbente carbón mesoporoso ordenado, y emplearon disoluciones de diferentes concentraciones de HCl y HNO₃, alcanzando una mejor regeneración del adsorbente cuanto mayor era la concentración de estos ácidos en la disolución regeneradora. Adsorciones sucesivas mostraron que la capacidad de adsorción de este material para retener plomo y cadmio disminuyó alrededor de un 4 y 18 %, respectivamente.

2.8. ESTUDIOS PREVIOS DE ADSORCIÓN DE COBALTO, GALIO E INDIO.

Como se ha discutido en el apartado anterior, en bibliografía se pueden apreciar una gran cantidad de estudios sobre adsorción de metales, empleando adsorbentes de todo tipo. Cabe destacar a su vez los estudios realizados en materia de adsorción de metales estratégicos como son el cobalto, el galio y el indio. Por lo general esta técnica ofrece buenos resultados a la hora de adsorber y pre-concentrar estos metales

En referencia a los estudios de adsorción de cobalto de aguas Osínska (2017) estudió la capacidad de adsorción de geles de carbón para adsorber Co²⁺ alcanzando el equilibrio en 200 min y eliminando el 82% del cobalto en la solución, con una capacidad máxima de 7 mg/g. Abbas et al. (2014) evaluaron la capacidad de adsorción de carbón activado sintetizado a partir de la carbonización de hueso de albaricoque. Sus ensayos demostraron que este material alcanza el equilibrio durante la adsorción de cobalto en medio acuoso

al cabo de 60 minutos, con una capacidad de adsorción de 0,9 mg/g a pH 6. La adsorción de Co^{2+} no sólo se ha estudiado con materiales carbonosos, también con otros materiales como bentonita natural, que muestra una adsorción máxima de 99,8%, alcanzando el equilibrio a las 24 horas, para una concentración inicial de 10 mg/L y pH 6, siendo la capacidad máxima del adsorbente en torno a 9,4 mg/g (Manohar et al. 2006). La capacidad de clinoptilolita para adsorber metales como Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} fue estudiada por Erdem et al. (2004), mostrando una eliminación del 80% de Co^{2+} en disolución después de 5,5 h, siendo la capacidad máxima de adsorción de 14,4 mg/g. Al-Jlil (2010) estudió la capacidad de adsorción de un carbón sintetizado a partir de huesos de dátil, para adsorber cobalto, obteniendo una capacidad de adsorción máxima de 6,3 mg/g en el equilibrio, el cual lo alcanza en aproximadamente 40 minutos. Schlegel et al. (1999) evaluaron la capacidad de adsorción de cobalto de partículas de hectorita, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de 2,65 mg/g, y alcanzando el equilibrio en 48 horas.

En cuanto a los estudios de adsorción de galio, Zhao et al. (2016) estudiaron la adsorción de galio y vanadio sobre una resina de amidoxina, que alcanzó una capacidad de adsorción de Ga^{3+} y V^{5+} de 29,24 y 22,60 mg/g, respectivamente. A pesar de que este método es altamente eficiente, es un proceso de alto coste, debido al elevado precio de la resina. Zhao et al. (2015) estudiaron la adsorción de galio e indio en disoluciones acuosas empleando zeolita magnética sintética, adsorbiendo entorno al 90 % para ambos metales, y alcanzando el equilibrio en 120 minutos. La capacidad de adsorción de la zeolita magnética sintética para el indio y el galio respectivamente en este caso es de 0,04 mg/g. Roosen et al. (2017) estudiaron la capacidad de adsorción de una resina de 8-hidroxilquinona y 8-hidroxiquinoleína en chitosán y gel de sílice, para adsorber selectivamente galio, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de este metal de 55,77 mg/g, alcanzándose el equilibrio en torno a 8 horas de tiempo de contacto entre la resina y la disolución acuosa. Kasei (1985) ensayó la adsorción de galio en medio acuoso empleando carbón activado comercial, obteniendo que este tiene una capacidad máxima de adsorción de galio de 16 mg/g y que se alcanza el equilibrio en 60 minutos.

Respecto a los estudios de adsorción de indio, Roosen et al. (2017b) estudiaron la capacidad de adsorción de un material híbrido con gel de sílice y alginato, que muestra una capacidad máxima de adsorción de indio de 79,84 mg/g, alcanzando el equilibrio en 5 horas. Calagui et al. (2014) evaluaron la afinidad de un material híbrido de chitosan y

bentonita para adsorber indio. Sus resultados experimentales marcaron que la capacidad máxima de adsorción de indio de este material es de 10,49 mg/g, lo que implica la eliminación del 99% del indio en disolución en el equilibrio, el cual lo alcanza en 2 horas. Jeon et al. (2015) estudiaron la adsorción de indio empleando serrín fosforilado, obteniendo una capacidad máxima de adsorción de indio de 1,11 mg/g, y teniendo en cuenta que se alcanza el equilibrio de adsorción en 3 horas.

En la Tabla 2.8 se muestra la comparativa entre los adsorbentes estudiados por otros autores para adsorber cobalto, galio e indio.

Tabla 2.8: comparativa de capacidades de adsorción de cobalto, galio e indio en otros estudios.

Metal	Adsorbente	Capacidad	Referencia
Co ²⁺	Gel de carbón	7,00	(Osińska 2017)
	Carbón de hueso de albaricoque	0,90	(Abbas et al. 2014)
	Bentonita	10,00	(Manohar et al. 2006)
	Clinoptilolita	14,4	(Erdem et al. 2004)
	Carbón de hueso de datil	6,28	(Al-Jlil 2010)
	Hectorita	2,65	(Schlegel et al. 1999)
Ga ³⁺	Resina de amidoxina	29,24	(Zhao et al. 2016)
	Zeolita magnética sintética	0,04	(Zhao et al. 2015)
	Resina sintética	55,77	(Roosen et al. 2017a)
	Carbón activado comercial	16,00	(Kasei 1985)
In ³⁺	Gel de sílice + Alginato	79,84	(Roosen et al. 2017b)
	Chitosan + Bentonita	10,49	(Calagui et al. 2014)
	Serrín fosforilado	1,11	(Jeon et al. 2015)
	Zeolita magnética sintética	0,04	(Zhao et al. 2015)

2.9. OBJETO Y ALCANCE

En los apartados anteriores queda patente la importancia del tratamiento de las aguas residuales, así como la recuperación de cobalto, galio e indio de las mismas puesto que,

cómo metales estratégicos que son, tienen un elevado valor añadido. Por dicho motivo, el grupo de Catálisis y Procesos de Separación del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, está trabajando en la eliminación y pre-concentración de metales estratégicos (cobalto, galio e indio), con el objetivo de pre-concentrarlos, ya que esto permitiría mejorar la viabilidad de su recuperación a través tratamiento electro-químico y cementación. En la Fig 2.24 se representa en qué parte del proceso de recuperación del metal estratégico se encontraría la adsorción.

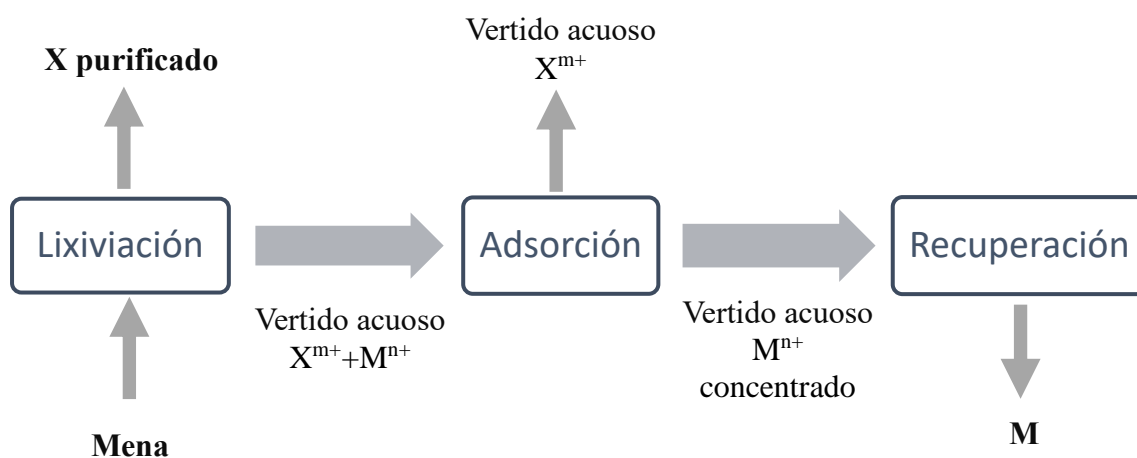


Fig 2.24: esquema recuperación de un metal de una mena, empleando la adsorción.

Donde X^{m+} es la especie iónica del metal que no es de interés y M^{n+} es la especie iónica del metal de interés.

La financiación de dicha vía de investigación ha procedido de diversos proyectos de ámbito nacional y local, entre los que cabe destacar el proyecto REMEWATER (CTQ2014-59011R) del Ministerio de Economía y Competitividad. Dentro de este proyecto se encuentra enmarcado este trabajo de investigación, el cual está enfocado en la implementación de la adsorción en lecho fijo para la eliminación de cobalto, galio e indio con materiales carbonosos, a la vez que, su recuperación para su pre-concentración. Se plantea la adsorción como tecnología para la implantación de este objetivo debido a que es eficiente y barata en función del adsorbente que se esté empleando.

Este trabajo de investigación se ha visto precedido por los estudios realizados por Galán (2013) con carbones mesoporosos ordenados, debido a que en su caso presentaron cinéticas rápidas y eficientes, para la adsorción de colorantes, debido a su mesoporosidad y su composición química. Por eso mismo se consideró su trabajo como punto de referencia para la síntesis de estos materiales, ya que serían una opción interesante a la hora de cinéticas muy rápidas durante los ensayos de adsorción de metales estratégicos en materiales carbonosos.

El objetivo principal de este trabajo es el empleo de materiales carbonosos para la eliminación y pre-concentración de cobalto, galio e indio. Cabe destacar que se consideran los materiales carbonosos para los ensayos de adsorción debido a su elevada superficie específica y capacidad para adsorber metales en disolución acuosa, como se ha comentado en apartados anteriores de la introducción. Hay escasa bibliografía sobre la adsorción de galio e indio, y mucho menos se ha planteado la adsorción como alternativa para la pre-concentración de cobalto, galio e indio para mejorar la recuperación de estos metales de sus efluentes.

2.10. BIBLIOGRAFÍA

- Abbas M, Kaddour S, Trari M (2014) Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. *J Ind Eng Chem* 20:745–751. doi: 10.1016/j.jiec.2013.06.030
- Abisheva ZS, Zagorodnyaya AN (2002) Hydrometallurgy in rare metal production technology in Kazakhstan. *Hydrometallurgy* 63:55–63. doi: 10.1016/S0304-386X(01)00201-8
- Abo-Farha SA, Abdel-Aal AY, Ashour IA, Garamon SE (2009) Removal of some heavy metal cations by synthetic resin purolite C100. *J Hazard Mater* 169:190–194. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.086
- Al-Jlil SA (2010) Equilibrium Study of Adsorption of Cobalt ions from Wastewater using Saudi Roasted Date Pits. *Res J Environ Toxicol* 4:1–12. doi: 10.3923/rjet.2010.1.12
- Al-Muhtaseb SA, Ritter JA (2003) Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels. *Adv Mater* 15:101–114. doi: 10.1002/adma.200390020
- Alfantazi AM, Moskalyk RR (2003) Processing of indium: A review. *Miner Eng* 16:687–694. doi: 10.1016/S0892-6875(03)00168-7
- Aziz ASA, Manaf LA, Man HC, Kumar NS (2014) Column dynamic studies and breakthrough curve analysis for Cd(II) and Cu(II) ions adsorption onto palm oil boiler mill fly ash (POFA). *Environ Sci Pollut Res* 21:7996–8005. doi: 10.1007/s11356-014-2739-5
- Bahri Z, Rezai B, Kowsari E (2016) Selective separation of gallium from zinc using flotation: Effect of solution pH value and the separation mechanism. *Miner Eng* 86:104–113. doi: 10.1016/j.mineng.2015.12.005
- Banger KK (2015) Gallium : Inorganic Chemistry
- Barakat MA (2011) New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab J Chem* 4:361–377. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019
- Barczak M, Michalak-Zwierz K, Gdula K, et al (2015) Ordered mesoporous carbons as

- effective sorbents for removal of heavy metal ions. *Microporous Mesoporous Mater* 211:162–173. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.03.010
- Bautista RG (2003) Processing to obtain high-purity gallium. *Jom* 55:23–26. doi: 10.1007/s11837-003-0155-2
- Bohart GS, Adams EQ (1920) SOME ASPECTS OF THE BEHAVIOR OF CHARCOAL WITH RESPECT TO CHLORINE. 1. *J Am Chem Soc* 42:523–544. doi: 10.1021/ja01448a018
- Brian H (1962) How to Survive in the bush, on the coast, in the mountains of New Zealand. Wellington
- Brierley CL (2008) How will biomining be applied in future? *Trans Nonferrous Met Soc China* 18:1302–1310. doi: 10.1016/S1003-6326(09)60002-9
- Brinker C.J. (1990) The physics and chemistry of sol-gel processing
- Calagui MJC, Senoro DB, Kan CC, et al (2014) Adsorption of indium(III) ions from aqueous solution using chitosan-coated bentonite beads. *J Hazard Mater* 277:120–126. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.043
- Carbajal A, Gonzales M (2013) Propiedades físicas y químicas del agua. *Agua* 1–16
- Chagnon MJ (2010) Indium and indium compounds
- Chang J-H, Ellis A V., Yan C-T, Tung C-H (2009) The electrochemical phenomena and kinetics of EDTA–copper wastewater reclamation by electrodeposition and ultrasound. *Sep Purif Technol* 68:216–221. doi: 10.1016/j.seppur.2009.05.014
- Clark RM (1987) Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. *Environ Sci Technol* 21:573–580. doi: 10.1021/es00160a008
- Cui L, Wang Y, Gao L, et al (2015) EDTA functionalized magnetic graphene oxide for removal of Pb(II), Hg(II) and Cu(II) in water treatment: Adsorption mechanism and separation property. *Chem Eng J* 281:1–10. doi: 10.1016/j.cej.2015.06.043
- Dai S, Ju YH, Barnes CE (1999) Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids †. *J Chem Soc Dalt Trans* 1201–1202. doi: 10.1039/a809672d

- Darmstadt H, Roy C, Kaliaguine S, et al (2003) Pore structure and graphitic surface nature of ordered mesoporous carbons probed by low-pressure nitrogen adsorption. *Microporous Mesoporous Mater* 60:139–149. doi: 10.1016/S1387-1811(03)00335-4
- Erdem E, Karapinar N, Donat R (2004) The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J Colloid Interface Sci* 280:309–314. doi: 10.1016/j.jcis.2004.08.028
- European Commission (2010) Critical raw materials for the EU, Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. *Eucom* 39:1–84. doi: 10.1002/eji.200839120.IL-17-Producing
- Flamini DO, Saidman SB, Bessone JB (2007) Electrodeposition of gallium onto vitreous carbon. *J Appl Electrochem* 37:467–471. doi: 10.1007/s10800-006-9277-x
- Flett DS (2005) Solvent extraction in hydrometallurgy: The role of organophosphorus extractants. *J Organomet Chem* 690:2426–2438. doi: 10.1016/j.jorganchem.2004.11.037
- Fouad OA, Abdel Basir SM (2005) Cementation-induced recovery of self-assembled ultrafine copper powders from spent etching solutions of printed circuit boards. *Powder Technol* 159:127–134. doi: 10.1016/j.powtec.2005.08.001
- Freitas MBJG, Celante VG, Pietre MK (2010) Electrochemical recovery of cobalt and copper from spent Li-ion batteries as multilayer deposits. *J Power Sources* 195:3309–3315. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.131
- Freundlich H (1906) Over the adsorption in solution. *Phys Chem Soc* 40:1361–1368
- Fu F, Wang Q (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage* 92:407–418. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- Fuertes AB, Nevskaya DM (2003) Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template. *Microporous Mesoporous Mater* 62:177–190. doi: 10.1016/S1387-1811(03)00403-7
- Galán J (2013) Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuáticos
- Ge H, Fan X (2011) Adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ onto a Novel Activated Carbon-

- Chitosan Complex. *Chem Eng Technol* 34:1745–1752. doi: 10.1002/ceat.201000182
- Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J Chem Soc* 846:3973–3993. doi: 10.1039/jr9600003973
- Hamad H, Ezzeddine Z, Lakis F, et al (2016) An insight into the removal of Cu (II) and Pb (II) by aminopropyl-modified mesoporous carbon CMK-3: Adsorption capacity and mechanism. *Mater Chem Phys* 178:57–64. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.04.062
- Harris PJF (2013) Carbon nanotube science
- Hassanien MM, Mortada WI, Kenawy IM, El-Daly H (2017) Solid Phase Extraction and Preconcentration of Trace Gallium, Indium, and Thallium Using New Modified Amino Silica. *Appl Spectrosc* 71:288–299. doi: 10.1177/0003702816654166
- Hinz C (2001) Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 99:225–243. doi: 10.1016/S0016-7061(00)00071-9
- House of Commons Science and Technology Committee (2011) Strategically important metals. *Forensic Sci Serv* II:204. doi: 10.1787/9789264025387-en
- Ihsanullah, Abbas A, Al-Amer AM, et al (2016) Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Sep Purif Technol* 157:141–161. doi: 10.1016/j.seppur.2015.11.039
- Jadhav UU, Hocheng H (2012) A review of recovery of metals from industrial waste. *J Achiev Mater Manuf Eng* 54:159–167
- Jarvie ME, Hand DW, Bhuvendralingam S, et al (2005) Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter. *Water Res* 39:2407–2421. doi: 10.1016/j.watres.2005.04.023
- Jeon C, Cha JH, Choi JY (2015) Adsorption and recovery characteristics of phosphorylated sawdust bead for indium(III) in industrial wastewater. *J Ind Eng*

Chem 27:201–206. doi: 10.1016/j.jiec.2014.12.036

Junta Directiva del GEC (2006) Boletín del Grupo Español del Carbón

Kadirvelu K, Namasivayam C (2003) Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: Adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Adv Environ Res* 7:471–478. doi: 10.1016/S1093-0191(02)00018-7

Karandikar P, Patil KR, Mitra A, et al (2007) Synthesis and characterization of mesoporous carbon through inexpensive mesoporous silica as template. *Microporous Mesoporous Mater* 98:189–199. doi: 10.1016/j.micromeso.2006.09.003

Karnib M, Kabbani A, Holail H, Olama Z (2014) Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite. *Energy Procedia* 50:113–120. doi: 10.1016/j.egypro.2014.06.014

Kasei M (1985) Adsorption of Iron (III), Gallium (III), Thallium (III), Antimony (V) and Antimony (III) on Activated Carbon from Hydrochloric Acid Solution. 1:

Kentish, S.E.; Stevens GW (2001) Innovations in separations technology for the rycycling and re-use of liquid waste streams. *Chem Engeneering J* 84:149–159

Kobyas M (2004) Adsorption, kinetic and equilibrium studies of Cr(VI) by hazelnut shell activated carbon. *Adsorpt Sci Technol* 22:51–64. doi: 10.1260/026361704323150999

Kobyas M, Demirbas E, Senturk E, Ince M (2005) Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour Technol* 96:1518–1521. doi: 10.1016/j.biortech.2004.12.005

Kousi P, Remoudaki E, Hatzikioseyan A, Tsezos M (2007) A study of the operating parameters of a sulphate-reducing fixed-bed reactor for the treatment of metal-bearing wastewater. *Int Biohydrometall Symp* 400. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.20-21.230

Ku Y, Jung IL (2001) Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res* 35:135–142. doi: 10.1016/S0043-1354(00)00098-1

- Kyotani T (2000) Control of pore structure in carbon. *Carbon N Y* 38:269–286. doi: 10.1016/S0008-6223(99)00142-6
- Lahiri S, Meyappan RM, Varadharaj A (1996) Gallium Recovery-Technological Alternatives. 12:342–345
- Langmuir I (1917) The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *J Am Chem Soc* 39:1848–1906. doi: 10.1021/ja02254a006
- Leveque A, Helgorsky J (1979) The Recovery of Gallium from Bayer Process Aluminate Solutions by Liquid-Liquid Extraction. *Proc Int Solvent Extr Conf* 22:439–442
- Li K, Zhou Y, Li J, Liu J (2018) Soft-templating synthesis of partially graphitic Fe-embedded ordered mesoporous carbon with rich micropores from bayberry kernel and its adsorption for Pb(II) and Cr(III). *J Taiwan Inst Chem Eng* 82:312–321. doi: 10.1016/j.jtice.2017.10.036
- Liang C, Sha G, Guo S (2000) Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying. *J Non Cryst Solids* 271:167–170. doi: 10.1016/S0022-3093(00)00108-3
- Lin X, Huang Q, Qi G, et al (2017) Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Sep Purif Technol* 174:222–231. doi: 10.1016/j.seppur.2016.10.016
- Lindqvist-Reis P (2000) Structure of solvated metal ions: Solution and crystal structure of gallium, indium, scandium, yttrium, lanthanum and calcium ions with water and non-aqueous oxygen donor solvents
- Liu L, Tan S (Johnathan), Horikawa T, et al (2017) Water adsorption on carbon - A review. *Adv Colloid Interface Sci* 250:64–78. doi: 10.1016/j.cis.2017.10.002
- López Díaz-Pavón A, Cerpa A, Alguacila FJ (2014) Processing of indium (III) solutions via ion exchange with Lewatit K-2621 resin. *Rev Metal* 50:e010. doi: 10.3989/revmetalm.010
- López Velázquez M, Ordaz MAA (2012) Recuperación De Metales Preciosos Por Electrólisis, De Efluentes De La Industria De Convertidores Catalíticos. 257–262

- Manohar DM, Noeline BF, Anirudhan TS (2006) Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Appl Clay Sci* 31:194–206. doi: 10.1016/j.clay.2005.08.008
- Matouq M, Jildeh N, Qtaishat M, et al (2015) The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. *J Environ Chem Eng* 3:775–784. doi: 10.1016/j.jece.2015.03.027
- McAllister MJ, Li JL, Adamson DH, et al (2007) Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater* 19:4396–4404. doi: 10.1021/cm0630800
- McCabe L, Smith JC, Harriot P (1993) Unit operations of chemical engineering. *Chem. Eng. Sci.* 6:287
- Mestanza M (2012) Estudio de materiales adsorbentes para tratamientos de aguas contaminadas con colorantes
- Mishra D, Kim DJ, Ralph DE, et al (2007) Bioleaching of vanadium rich spent refinery catalysts using sulfur oxidizing lithotrophs. *Hydrometallurgy* 88:202–209. doi: 10.1016/j.hydromet.2007.05.007
- Mohsen-Nia M, Montazeri P, Modarress H (2007) Removal of Cu²⁺ and Ni²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes. *Desalination* 217:276–281. doi: 10.1016/j.desal.2006.01.043
- Nagpal NK, Section WP, Branch CC, Protection A (2004) Technical report, water quality guidelines for cobalt
- Nightingale ER (1959) Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. *J Phys Chem* 63:1381–1387. doi: 10.1021/j150579a011
- Ojeda MW, Perino E, Ruiz M del C (2009) Gold extraction by chlorination using a pyrometallurgical process. *Miner Eng* 22:409–411. doi: 10.1016/j.mineng.2008.09.002
- Onghena B, Valgaeren S, Vander Hoogerstraete T, Binnemans K (2017) Cobalt(II)/nickel(II) separation from sulfate media by solvent extraction with an undiluted quaternary phosphonium ionic liquid. *RSC Adv* 7:35992–35999. doi: 10.1039/C7RA04753C

- Osińska M (2017) Removal of lead(II), copper(II), cobalt(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using carbon gels. *J Sol-Gel Sci Technol* 81:678–692. doi: 10.1007/s10971-016-4256-0
- Paolo B (2018) *Graphene and Related Nanomaterials*. Elsevier
- Pavel C, Vuono D, Asaftei I, et al (2005) Study of the thermal dehydration of metal-exchanged ETS-10 titanosilicate. *Stud Surf Sci Catal* 158:805–812. doi: 10.1016/S0167-2991(05)80416-1
- Peng W, Li H, Liu Y, Song S (2017) A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *J Mol Liq* 230:496–504. doi: 10.1016/j.molliq.2017.01.064
- Pérez Mas AM (2017) Diseño y optimización de la estructura y propiedades de materiales grafénicos
- Pilatos G, Samouhos M, Angelopoulos P, et al (2016) Carbon nanotubes growth on expanded perlite particles via CVD method: The influence of the substrate morphology. *Chem Eng J* 291:106–114. doi: 10.1016/j.cej.2016.01.112
- Plattes M, Bertrand A, Schmitt B, et al (2007) Removal of tungsten oxyanions from industrial wastewater by precipitation, coagulation and flocculation processes. *J Hazard Mater* 148:613–615. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.016
- Puvvada GVK, Yedavalli BVS, Rao AS (1998) Solvent Extraction of Gallium from Bayer Process Liquor (Indal, Muri) Using 7-Alkyl-Substituted-8-Hydroxyquinoline (Kelex-100). *Trans Indian Inst Met* 51:223–225
- Qiu H, Lv L, Pan B, et al (2009) Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ A* 10:716–724. doi: 10.1631/jzus.A0820524
- Rahmani A, Mousavi HZ, Fazli M (2010) Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination* 253:94–100. doi: 10.1016/j.desal.2009.11.027
- Redlich O, Peterson D (1959) A useful adsorption isotherm. *J Phys Chem* 63:1024
- Riveros PA (1990) Recovery of gallium from Bayer liquors with an amidoxime resin. *Hydrometallurgy* 25:1–18. doi: 10.1016/0304-386X(90)90060-F
- Rodríguez-Reinoso F (2001) Activated Carbon and Adsorption. In: *Encyclopedia of*

Materials: Science and Technology. Elsevier, pp 22–34

- Roosen J, Mullens S, Binnemans K (2017a) Chemical immobilization of 8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinoline on chitosan-silica adsorbent materials for the selective recovery of gallium from Bayer liquor. *Hydrometallurgy* 171:275–284. doi: 10.1016/j.hydromet.2017.05.026
- Roosen J, Mullens S, Binnemans K (2017b) Multifunctional Alginate-Sulfonate-Silica Sphere-Shaped Adsorbent Particles for the Recovery of Indium(III) from Secondary Resources. *Ind Eng Chem Res* 56:8677–8688. doi: 10.1021/acs.iecr.7b01101
- Ryoo R, Joo SH, Jun S, et al (2001a) Ordered mesoporous carbon molecular, sieves by templated synthesis: the structural varieties. 2991:150. doi: 10.1016/S0167-2991(01)81244-1
- Ryoo R, Joo SH, Kruk M, Jaroniec M (2001b) Ordered Mesoporous Carbons. *Adv Mater* 13:677–681. doi: 10.1002/1521-4095(200105)13:9<677::AID-ADMA677>3.0.CO;2-C
- Sahlström F, Arribas A, Dirks P, et al (2017) Mineralogical Distribution of Germanium, Gallium and Indium at the Mt Carlton High-Sulfidation Epithermal Deposit, NE Australia, and Comparison with Similar Deposits Worldwide. *Minerals* 7:213. doi: 10.3390/min7110213
- Scheele F, De Haan E, Kiezebrink V (2016) Cobalt blues Environmental pollution and human rights violations in Katanga's copper and cobalt mines
- Schlegel ML, Manceau A, Chateigner D, Charlet L (1999) Sorption of metal ions on clay minerals. I. Polarized EXAFS evidence for the adsorption of Co on the edges of hectorite particles. *J Colloid Interface Sci* 215:140–158. doi: 10.1006/jcis.1999.6253
- Seader JD, Seider WD, Lewin DR, et al (2006) *Separation Process Principles*, 3rd Edition
- Sips R (1950) On the structure of a catalyst surface II. *J Chem Phys* 18:1024–1026
- Suryavanshi US, Shukla SR (2009) Adsorption of Ga(III) on oxidized coir. *Ind Eng Chem Res* 48:870–876. doi: 10.1021/ie801259c

- Suzuki M (1990) Adsorption engineering. Tokyo
- Tamai H, Kataoka Y, Nishiyama F, Yasuda H (2000) Characteristics and catalytic activity of carbons obtained from pitch containing noble metal complexes. Carbon N Y 38:899–906. doi: 10.1016/S0008-6223(99)00186-4
- Tan P, Sun J, Hu Y, et al (2015) Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. J Hazard Mater 297:251–260. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.068
- Tang H, Chang C, Zhang L (2011) Efficient adsorption of Hg²⁺ ions on chitin/cellulose composite membranes prepared via environmentally friendly pathway. Chem Eng J 173:689–697. doi: 10.1016/j.cej.2011.07.045
- Thomas HC (1944) Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. J Am Chem Soc 66:1664–1666. doi: 10.1021/ja01238a017
- Tóth J (1994) Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations. J Colloid Interface Sci 163:299–302. doi: 10.1006/jcis.1994.1107
- Tran HT, Vu ND, Matsukawa M, et al (2016) Heavy metal biosorption from aqueous solutions by algae inhabiting rice paddies in Vietnam. J Environ Chem Eng 4:2529–2535. doi: 10.1016/j.jece.2016.04.038
- U.S. Geological Survey (2017) Mineral commodity summaries 2017
- U.S. Geological Survey (2018) Mineral Commodity Summaries 2018
- UNESCO (2018) The United Nations World Water Development Report 2018
- Varadharaj A (1998) Preparation of High Purity Gallium. Trans Indian Inst 51:441–443
- Varshney K (2014) Carbon Nanotubes : A Review on Synthesis , Properties and Applications. Int J Eng Res Gen Sci 2:660–677
- Vassilis IJ (2010a) Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment-Part I: modeling fundamentals and hydraulics analysis. J Eng Stud Res 16:29–41
- Vassilis IJ (2010b) Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment - Part II: Scale-up and approximate design methods. J Eng Stud Res

16:42–50

- Vieira MGA, Gimenes ML, Da Silva MGC (2009) Modelling of the process of adsorption of nickel in bentonite clay. *Chem Eng Trans* 17:421–426. doi: 10.3303/CET0917071
- Vuković GD, Marinković AD, Čolić M, et al (2010) Removal of cadmium from aqueous solutions by oxidized and ethylenediamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Chem Eng J* 157:238–248. doi: 10.1016/j.cej.2009.11.026
- Wada Y, Flörke M, Hanasaki N, et al (2016) Modeling global water use for the 21st century: the Water Futures and Solutions (WFaS) initiative and its approaches. *Geosci Model Dev* 9:175–222. doi: 10.5194/gmd-9-175-2016
- Weber WJ, Morris JC (1963) Kinetic of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng* 89:31–60
- Wolborska A (1989) Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Res* 23:85–91. doi: 10.1016/0043-1354(89)90066-3
- Wood SA, Samson IM (2006) The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geol Rev* 28:57–102. doi: 10.1016/j.oregeorev.2003.06.002
- Wu Y, Wang Y (2017) Indium Recovery in an Electrochemical Flow Reactor . Simulation and Experiment. 12:3516–3536. doi: 10.20964/2017.04.24
- Wu Z, Webley PA, Zhao D (2010) Comprehensive study of pore evolution, mesostructural stability, and simultaneous surface functionalization of ordered mesoporous carbon (FDU-15) by wet oxidation as a promising adsorbent. *Langmuir* 26:10277–10286. doi: 10.1021/la100455w
- Xu K, Deng T, Liu J, Peng W (2007) Study on the recovery of gallium from phosphorus flue dust by leaching with spent sulfuric acid solution and precipitation. *Hydrometallurgy* 86:172–177. doi: 10.1016/j.hydromet.2006.11.013
- Xu Z, Cai J, Pan B (2013) Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *J Zhejiang Univ Sci A* 14:155–176. doi: 10.1631/jzus.A1300029
- Yakout SM, Elsherif E (2010) Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of

- adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons. *Carbon - Sci Technol* 3:144–153
- Yamamoto T, Sugimoto T, Suzuki T, et al (2002) Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres. *Carbon N Y* 40:1345–1351. doi: 10.1016/S0008-6223(01)00294-9
- Yang JL, Chen HC (2003) Effects of gallium on common carp (*Cyprinus carpio*): Acute test, serum biochemistry, and erythrocyte morphology. *Chemosphere* 53:877–882. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00657-X
- Yang RT (2003) *Adsorbents: Fundamentals and Applications*
- Yari M, Rajabi M, Moradi O, et al (2015) Kinetics of the adsorption of Pb(II) ions from aqueous solutions by graphene oxide and thiol functionalized graphene oxide. *J Mol Liq* 209:50–57. doi: 10.1016/j.molliq.2015.05.022
- Ying X, Fang Z (2006) Experimental research on heavy metal wastewater treatment with dipropyl dithiophosphate. *J Hazard Mater* 137:1636–1642. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.04.055
- Yoon YH, Nelson JH (1984) Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *Am Ind Hyg Assoc J* 45:509–516. doi: 10.1080/15298668491400197
- Yu F, Wu Y, Li X, Ma J (2012) Kinetic and thermodynamic studies of toluene, ethylbenzene, and m -xylene adsorption from aqueous solutions onto KOH-activated multiwalled carbon nanotubes. *J Agric Food Chem* 60:12245–12253. doi: 10.1021/jf304104z
- Yuan XZ, Meng YT, Zeng GM, et al (2008) Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 317:256–261. doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.10.024
- Zanin E, Scapinello J, de Oliveira M, et al (2017) Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Saf Environ Prot* 105:194–200. doi: 10.1016/j.psep.2016.11.008
- Zhang X, Lin Q, Luo S, et al (2018) Preparation of novel oxidized mesoporous carbon

- with excellent adsorption performance for removal of malachite green and lead ion. Appl Surf Sci 442:322–331. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.02.148
- Zhao F, Zou Y, Lv X, et al (2015) Synthesis of CoFe_2O_4 – Zeolite Materials and Application to the Adsorption of Gallium and Indium. doi: 10.1021/je501039u
- Zhao X, Ma X, Zheng P (2018) The preparation of carboxylic-functional carbon-based nanofibers for the removal of cationic pollutants. Ecsn 202:298–305. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.131
- Zhao Z, Li X, Chai Y, et al (2016) Adsorption Performances and Mechanisms of Amidoxime Resin toward Gallium(III) and Vanadium(V) from Bayer Liquor. ACS Sustain Chem Eng 4:53–59. doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00307
- Zhou H-B, Zeng W-M, Yang Z-F, et al (2009) Bioleaching of chalcopyrite concentrate by a moderately thermophilic culture in a stirred tank reactor. Bioresour Technol 100:515–520. doi: 10.1016/j.biortech.2008.06.033
- Zhu Y, Gao S, Hosmane N (2018) Carbonaceous Materials. In: Comprehensive Energy Systems. Elsevier, pp 40–71

3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

En este capítulo se describen las técnicas, instalaciones y procedimientos experimentales empleados durante la etapa experimental de la tesis, especificando en detalle las síntesis, materiales, la caracterización de los adsorbentes y la metodología.

3.1. MATERIALES

En este apartado se detalla los materiales empleados para llevar a cabo los ensayos de adsorción de los que consta la tesis.

3.1.1. Adsorbentes comerciales

- Carbón F-400, suministrado por Calgon (Francia).
- Chitosan, de alto peso molecular. Grado de deacetilación entre 75-85%. Suministrado por Sigma-Aldrich (Estados Unidos).

3.1.2. Síntesis de materiales mesoporosos

- Sacarosa, ($C_{12}H_{22}O_{11}$, 99,5 %) suministrada por Sigma Aldrich (Estados Unidos).
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98 %) de PANREAC (España).
- Ácido fluorhídrico (HF, 40 %) de Sigma Aldrich (Estados Unidos).
- Nitrógeno: N_2 en botella de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,998 %, suministrado por Praxair (Estados Unidos).
- Gel de sílice de alta pureza (SiO_2) de 60 Å de tamaño de poro, con tamaños de partícula de 40-63 μm , de Sigma Aldrich (Estados Unidos).
- Gel de sílice de alta pureza (SiO_2) de 150 Å de tamaño de poro, con tamaños de partícula de 75-250 μm , de ACROS Organics (Estado Unidos).

3.1.3. Modificación de adsorbentes y aglomeración

- Aire (1 % H_2O , 21 % O_2 y 78 % N_2), en botella de acero a presión 200 bar y una pureza superior a 99,99 % de Praxair (Estados Unidos).
- Ácido nítrico (HNO_3 , 69,5%) suministrado por Carlo Erba (Italia).
- Ácido acético (CH_3COOH , 99,7 %) de Panreac (España)
- Glutaraldehído ($C_5H_8O_2$, 25%) de Sigma Aldrich (Estados Unidos)

3.1.4. Adsorción y recuperación de metales estratégicos

- Nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ≥ 98 %) de Sigma Aldrich (Estados Unidos)
- Nitrato de galio ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99,9 %) de Sigma Aldrich (Estados Unidos)
- Nitrato de indio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99,999 %) cuyo proveedor es Alfa Aesar de Thermo Fisher (Alemania)
- Cloruro sódico (NaCl , 99,5 %) suministrado por Fluka (Estados Unidos)
- Ácido cítrico anhidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99,5 %), suministrado por Panreac (España)
- Fosfato disódico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 %) de Panreac (España).
- Fosfato dipotásico (K_2HPO_4 anhidro, 99 %) de Panreac (España).
- Fosfato potásico (KH_2PO_4 anhidro, 99 %) de Panreac (España).
- Hidróxido sódico (NaOH , en pellets 99 %) suministrado por Panreac (España).

3.1.5. Análisis de muestras

- Botella de acetileno gas a presión, con pureza superior a 99,99 % de Praxair (Estados Unidos).
- Patrón de disolución acuosa de Co^{2+} , 1000 mg/L, suministrado por Sigma Aldrich (Estados Unidos).
- Patrón de disolución acuosa de Ga^{3+} , 1000 mg/L, de Sigma Aldrich (Estados Unidos).
- Patrón de disolución acuosa de In^{3+} , 1000 mg/L, de Sigma Aldrich (Estados Unidos).

Todas las sales que se usan en los experimentos de adsorción tienen buenas solubilidades y estabilidades en medio acuoso. Un factor importante en la estabilidad de la concentración de estos metales en disolución es el pH, ya que como se ha visto en la introducción de este trabajo (Fig. 2.3, 2.4 y 2.5) estos precipitan a partir de determinado pH. Se ha comprobado para cada uno de los metales su estabilidad en función del pH, coincidiendo el pH marcado en los diagramas de especiación en bibliografía con una bajada de la concentración de dichos metales en la disolución.

3.2. **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

3.2.1. **Síntesis de carbón activado mesoporoso desordenado (DMC)**

La síntesis del carbón mesoporoso desordenado (DMC) se realiza basándose en los ensayos realizados por Ryoo et al. (2001), pero considerando la optimización de la síntesis, realizada por Galán (2013) en el grupo de investigación de Catálisis y Procesos de Separación.

El procedimiento de síntesis consiste en la infiltración de sacarosa (fuente de carbono) en la estructura de partículas de gel de sílice, que actúa como plantilla para aportar mesoporosidad al material sintetizado, una vez eliminada. La sacarosa se disuelve y se mezcla con el gel de sílice (60 o 150 Å) en agua mediante agitación. También se añade H_2SO_4 a la mezcla para lograr la disolución total de sacarosa. Los pasos a seguir son:

- 1) Infiltración: Se añade en un vaso de precipitados el gel de sílice, el precursor de carbono (sacarosa) y el disolvente (agua y ácido sulfúrico), siguiendo la siguiente relación másica.

1 (Gel de sílice): “X” (sacarosa): 10 (H_2O): 0,3 (H_2SO_4).

Donde “X” es la relación “Sacarosa/Gel de sílice” que corresponde a cada uno de los materiales sintetizados (Tabla 3.1).

- 2) Precarbonización: La mezcla se calienta a 100°C durante 6 horas y a 150°C durante otras 6 horas.

En caso de requerir una segunda impregnación se repiten los dos pasos anteriores, siguiendo la siguiente relación másica de componentes:

1 (Gel de sílice): 0,75 (sacarosa): 10 (H_2O): 0,3 (H_2SO_4).

- 3) Carbonización: Lo obtenido en la pre-carbonización se introduce en una cápsula de porcelana dentro de un horno horizontal, cuyo montaje se representa en la Fig.3.1. El material se piroliza en atmósfera inerte con un flujo de N_2 de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta la temperatura requerida, durante un tiempo determinado en función de las propiedades que se quieran dar al material. En la Tabla 3.1 se indica las diferentes condiciones de carbonización para cada material empleado.

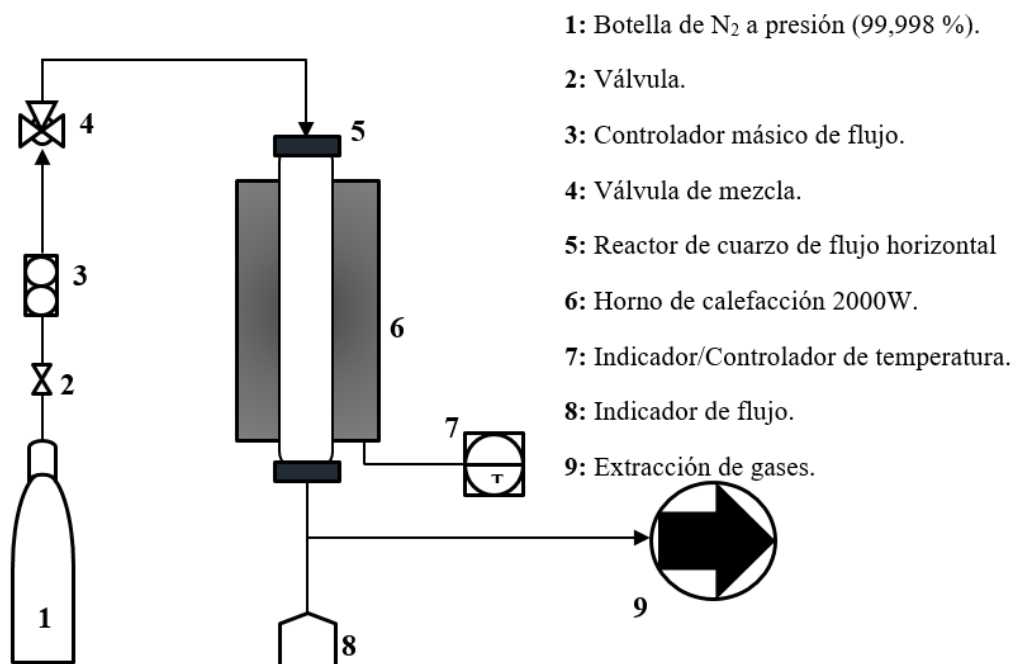


Fig. 3.1: Instalación experimental montada para la carbonización.

- 4) Eliminación de la plantilla: El material carbonizado se sumerge en una solución de HF (25%) durante 24 horas con agitación suave y a temperatura ambiente. El volumen de la solución de HF debe ser 4 veces el volumen del material, para eliminar la plantilla de manera eficiente.
- 5) Filtración, lavado y secado: La solución se filtra al vacío, y se lava con etanol y agua para eliminar el ácido restante, hasta que el pH del filtrado esté cerca del pH del agua. Finalmente, el sólido se seca en un horno a 60°C durante 8 horas.

En la Fig.3.2 se representa el proceso de síntesis de los carbones mesoporosos de forma esquemática.

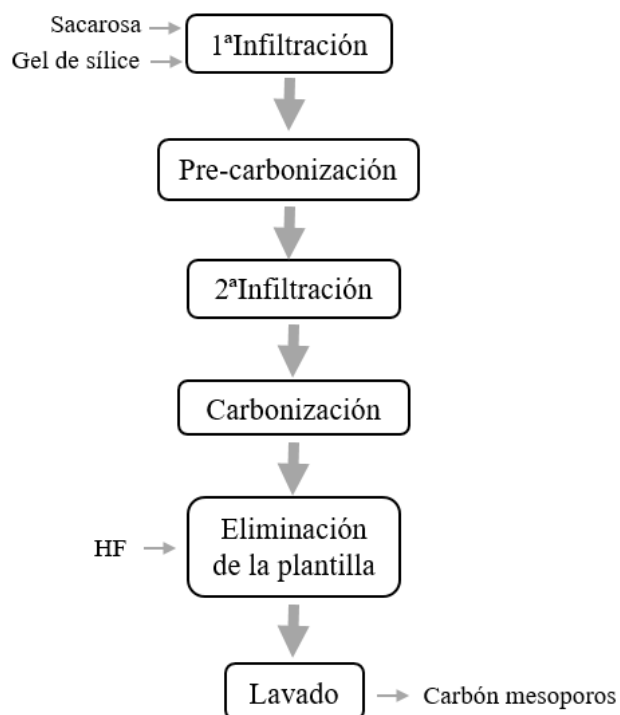


Fig.3.2: diagrama de bloques del proceso de síntesis de carbones mesoporosos sintetizados.

Las condiciones de síntesis se han variado para así modificar las propiedades de cada uno de los adsorbentes sintetizados. En la Tabla 3.1 se representa las condiciones de síntesis de cada uno de los carbones mesoporosos sintetizados en el laboratorio.

Tabla 3.1: condiciones de síntesis de cada uno de los carbones sintetizados.

	MCSG60A	MCSG60B	MCO1
Impregnaciones	2	1	1
Sacarosa/sílice	1,25	1	1
$t_{\text{carbonización}}$ (min)	120	120	15
$T_{\text{carbonización}}$ (°C)	900	900	600
$D_{\text{poro SG}}$ (Å)	60	60	150

3.2.2. Funcionalización del carbón sintetizado

En este trabajo la funcionalización de los materiales se lleva a cabo de manera física, la cual consiste en someter al carbón a una corriente ligeramente oxidante y temperaturas

elevadas. La funcionalización es muy importante, porque permite la formación de grupos oxigenados en la superficie del adsorbente (Barczak et al. 2015). Esta etapa se realiza en la misma instalación que la etapa de carbonización (Fig. 3.1), pero en diferentes condiciones. Los pasos a seguir son los siguientes:

- Se calienta el carbón a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 450°C , con un flujo de N_2 de $100\text{ mL}/\text{min}$.
- Se procede a la activación con una mezcla gaseosa de O_2 (5 %), diluida con N_2 y un flujo total de $100\text{ mL}/\text{min}$, durante 5 horas a 450°C .
- Finalmente, el horno se enfría de forma natural.

La instalación de funcionalización de los carbones se representa en la Fig. 3.3.

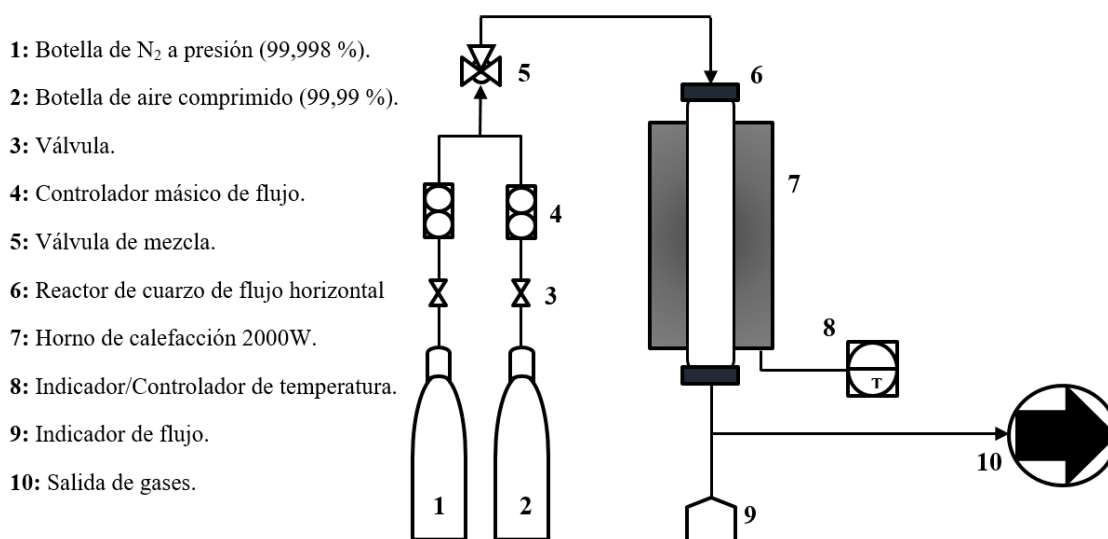


Fig. 3.3: Instalación experimental montada para la activación física.

3.2.3. Aglomeración del carbón sintetizado

Los carbones mesoporosos sintetizados son todos pulverulentos, con lo que se procede a aglomerarlos para trabajar en lecho fijo. Para ello se lleva a cabo un procedimiento semejante al empleado por Sugashini y Begum (2013), pero con ciertas modificaciones para mejorar la resistencia mecánica del material. Como material aglomerante se utiliza chitosán. El procedimiento seguido es el siguiente, y se representa en la Fig. 3.4:

- Se pesan 5 g de carbón activado en polvo (PAC) y 1 g de chitosán de alto peso molecular, de grado de acetilación entre 75-85%.

- Se prepara una disolución acuosa de 100 mL, con un 3% de ácido acético.
- Se vierte el sólido y el chitosán muy lentamente en la disolución preparada de agua y ácido acético, calentando a 70 °C, favoreciendo la mezcla.
- Una vez homogeneizada la mezcla, se añade 1,5 mL de glutaraldehído. En ese momento empieza la polimerización y se forma una pasta sólida.
- Se deja reaccionar el glutaraldehído durante un día a temperatura ambiente.
- Se trocea todo el material y se lleva a secar a 60 °C durante dos días, formándose un sólido consistente.
- Una vez seco, se lava con alcohol y con agua destilada.
- Se vuelve a secar a 60 °C hasta que quede seco.

En la Fig. 3.4 se representa de forma esquemática los pasos a seguir para la aglomeración del carbón mesoporoso sintetizado.

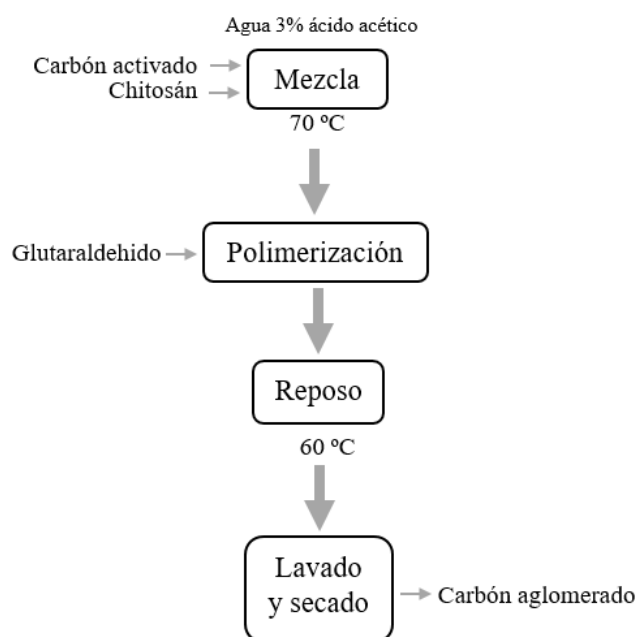


Fig. 3.4: esquema del proceso de aglomeración de carbón mesoporoso sintetizado.

3.2.4. Caracterización de los adsorbentes

3.2.4.1. Isoterma de adsorción-desorción de N₂

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno se fundamenta en variaciones de la presión relativa (P/P_0) a temperatura constante (77 K), garantizando el estado líquido del N₂. La muestra se somete a una desgasificación previa, a temperatura constante, de esta forma, la superficie del sólido y sus poros se limpian. A continuación, se enfría por

inmersión en N₂ líquido y se somete a una rampa de presiones controladas. A medida que se incrementa la presión, el número de moléculas de gas adsorbidas en la superficie aumenta. Esta técnica es apropiada para evaluar las capacidades texturales de un sólido que presenta microporos (<2 nm) y mesoporos (2-50 nm).

A través de esta técnica se puede conocer la superficie específica del sólido, sus propiedades texturales, su distribución de diámetro de poro, el volumen de poros, la superficie de mesoporos, etc. Existen muchos métodos analíticos para la determinación de la superficie específica de adsorción, los cuales son de carácter semiempírico. En este trabajo se ha aplicado el método BET (Branaure-Emmet-Teller) para estimar la superficie específica y el volumen total de poro de los materiales. Este método supone una superficie energéticamente uniforme, con una química semejante y sin mucha variedad de grupos, de modo que todos los sitios de adsorción son equivalentes, formándose una monocapa de adsorción de N₂. De esta forma, se puede conocer con precisión los datos de adsorción en los mesoporos. Sin embargo, en los microporos el ajuste no es tan preciso debido a la condensación capilar. Es por ello que el modelo BET se aplica a intervalos de presiones relativas entre 0,05 y 0,35, porque en esa zona la isoterma es lineal. El cálculo de la superficie específica de la isoterma de adsorción se basa en la determinación de la zona que corresponde a la formación de la monocapa de moléculas de gas adsorbido (Martín Martínez 1990).

A su vez para la determinación adecuada de la distribución de tamaño de poro en los carbones activados mesoporosos se aplica el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) aplicando la corrección de KJS (Kruk-Jaroniec-Sayari), puesto que es idóneo para describir las propiedades texturales de materiales mesoporosos. Se aplica la corrección de KJS, ya que se basa en la ecuación de Kelvin, subestimando en uno o más nanómetros los poros menores a 10 nm, porque no considera las interacciones adsorbente-adsorbato. Este método a su vez permite obtener una distribución de tamaño de poro precisa para materiales mesoporosos. Para otros tipos de estructuras más microporosas, se emplea el método “t-plot” el cual permite conocer con precisión el volumen de microporos. Se emplea el método de la Teoría de la Densidad Funcional (DFT: Density Functional Theory), puesto que permite conocer la distribución de tamaño de poros microporosos

(Galán 2013). Para llevar a cabo la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, se emplea un equipo Micromeritics ASAP-2020.

3.2.4.2. Microscopía de barrido (SEM)

Esta tecnología se emplea para conocer la morfología y la apariencia de las partículas de carbón activado. La microscopía electrónica de barrido (SEM) consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra y registrar el resultado con un detector. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido que proporciona una idea de la morfología y el relieve del sólido, generando una imagen.

Los electrones secundarios producidos por la incisión del haz de electrones sobre el material, producen una imagen de apariencia tridimensional, mientras que los electrones dispersados aportan una idea de la composición química de la muestra. Para poder llevar a cabo los análisis de microscopía SEM resulta necesario preparar convenientemente las muestras. En primer lugar, se inmovilizan las muestras sobre cinta de grafito en soportes de latón. Si la muestra es conductora, como es el caso de los materiales carbonosos, se puede analizar directamente una vez desecadas. En caso contrario, se debe someter la muestra a metalización a través de un baño de oro en una metalizadora Balzers SCD004 durante 4 min en una corriente de 25 mA, produciéndose una capa de oro de 7-8 nm de espesor sobre la muestra; de esta forma la muestra se vuelve conductora. Estos análisis se llevan a cabo con un equipo JEOL 6400F dotado de un cátodo termoiónico con filamento de tungsteno y un potencial de 35 kV.

3.2.4.3. Potencial Z y punto isoeléctrico

El potencial Z es una medida del potencial eléctrico a una determinada distancia de la superficie del sólido, donde se sitúa la llamada capa de Stern, la cual es una región de la doble capa que rodea al sólido en suspensión. Las cargas superficiales del sólido cambian en función del pH, de modo que, estimando la relación entre ambos parámetros, se puede conocer la acidez del material y la carga de la superficie del mismo. Esto está relacionado con su punto isoeléctrico (pH_{IEP}) el cual se define como el valor de pH en el cual el valor de potencial Z es nulo, pudiéndose relacionar con la naturaleza ácida o básica del sólido. Cuanto menor es el pH_{IEP} , mayor es el rango en el que las cargas superficiales son

negativas, mostrando que el sólido tiene una naturaleza ácida. El valor de pH_{IEP} es similar al punto de carga superficial neta nula (o punto de carga cero), el cual es el pH en el que las cargas superficiales positivas y negativas se anulan.

Las medidas del potencial Z se basan en la electroforesis y el efecto Doppler. Esta metodología mide la movilidad de una partícula cargada, en relación con el disolvente, en el cual se aplica un campo eléctrico, por medio de efecto Doppler, puesto que la luz difractada por la partícula en movimiento experimenta un cambio de frecuencia. Comparando la difracción del haz de luz que pasa por la muestra en comparación con uno de referencia, se determina la movilidad de las partículas. Cada tipo de material requiere una dosis determinada por volumen de disolvente, ya que si hay mucho sólido en suspensión en la muestra no se apreciaría bien la señal debido a un efecto de difusión múltiple. Para a su vez obtener buenas medidas a su vez las partículas deben ser muy pequeñas (Galán 2013).

El protocolo a seguir para llevar a cabo el análisis del potencial Z es pesar 2 mg de material carbonoso en 50 mL de una disolución en agua Milli-Q de NaCl 0,01 M, con el pH ajustado con disoluciones 0,01 M de HCl y NaOH. Se hacen medidas a diferentes pHs, en un amplio rango (entre 1 y 10 de pH), lo suficiente como para apreciar cambios en las cargas superficiales del sólido. El estudio de las cargas superficiales se realiza a través del potencial Z, con un equipo Zetasizer Nano Series nano Z, que emplea un láser de He-Ne a 633 nm, con una potencia máxima de 5 mW y una temperatura controlada de 30 °C.

3.2.4.4. FT-IR

La espectrometría infrarroja está basada en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la geometría molecular, las masas atómicas y el acoplamiento vibracional. De este modo, es posible identificar grupos funcionales de la superficie de un sólido (Stuart 2004). Los sólidos que analizados deben mezclarse con KBr, prensarse en forma de pastilla de 100 mg, y secarse adecuadamente.

La preparación de la muestra depende en mayor medida del tipo de material que se quiera analizar. En el caso de los materiales carbonosos, los picos que se originan son muy grandes, de modo que, para poder apreciar señales claras, es conveniente añadir cantidades pequeñas con respecto con la masa de KBr que se añade en la preparación de la pastilla. Con respecto al análisis FT-IR, se trabaja entre 400 y 4.000 cm^{-1} , y se emplea un equipo Thermo Nicolet, Avatar 360 FTIR.

3.2.4.5. Termogravimetría (TG)

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera inerte. A través de este dispositivo se puede medir, la pérdida de peso con la temperatura, evaluando la variación de distintas propiedades del material en función de la temperatura.

La descomposición térmica programada, en este caso se lleva a cabo en atmósfera inerte de helio (50 mL/min) siguiendo un programa de temperaturas, que consiste en una rampa de temperatura desde 35 a 1050°C a 10°C/min . De esta manera, se produce la descomposición de los grupos oxigenados presentes en la muestra, que se degradan a CO(g) y $\text{CO}_2\text{(g)}$. Esta metodología permite determinar los grupos superficiales que conforman la estructura del sólido, puesto que se descomponen en intervalos concretos de temperatura (Fanning y Vannice 1993). El equipo empleado consta de un horno eléctrico en cuyo interior se coloca un crisol de alúmina, el cual está conectado a una balanza de precisión que mide la evolución del peso de la muestra presente en el crisol con la temperatura. La temperatura se controla automáticamente mediante un controlador que recibe la señal de un termopar en contacto con el reactor. Para el análisis termogravimétrico, se emplea un equipo Setaram Labsys EVO, el cual se representa en la Fig. 3.5.



Fig. 3.5: Equipo Setaram Labsys EVO para análisis termogravimétrico

3.2.5. Procedimiento experimental

En este trabajo los experimentos de adsorción se llevan a cabo respetando los diagramas de especiación de Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} (Fig. 2.3, 2.4 y 2.5), y repitiendo cada punto experimental tres veces para conocer el intervalo de confianza de la medida. Las disoluciones de los metales se prepararon pesando la masa correspondiente del mismo y disolviéndola en un volumen determinado de agua Milli-Q.

3.2.5.1. Ensayos en discontinuo

Los ensayos en discontinuo consisten en experimentos de equilibrio, cinética, influencia de condiciones de adsorción y ensayos de regeneración. A su vez se comparan diferentes adsorbentes para evaluar sus afinidades para adsorber Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} .

- **Instalación experimental**

En los ensayos en “batch” o discontinuo, se utiliza un agitador orbital con temperatura controlada Thermomixer Comfort, el cual se representa en la Fig. 3.6. La adsorción se lleva a cabo en Eppendorfs de 2 mL, a los cuales se añade la dosis de adsorbente correspondiente de cada experimento. La validez del sistema experimental se comprueba realizando experimentos de verificación de la repetitividad. Se elige éste procedimiento porque de esta manera es posible controlar la temperatura y la velocidad de agitación de forma efectiva.



Fig. 3.6: Agitador orbital Thermomixer Comfort empleado en los ensayos en discontinuo y centrífuga.

- **Procedimiento experimental: isoterma y estudio cinético**

En primer lugar, se pesa la dosis de adsorbente correspondiente en cada Eppendorf y se prepara la disolución de metal estratégico. La concentración de este metal en la

disolución depende de la capacidad del material y la dosis de adsorbente ya que, si la capacidad del material a ensayar es muy elevada, el percentil de eliminación del metal llegará al 100 %, y no se podrá discernir la influencia de las variables. Es por ello que antes de empezar los ensayos de adsorción de un metal en concreto, se estudia qué concentración y dosis de adsorbente debe haber en disolución para que el porcentaje de metal eliminado se encuentre como máximo a 95 %, y así apreciar las diferencias entre los diferentes ensayos a realizar. En todos los ensayos se dispone de tres Eppendorff donde no se ha añadido masa de adsorbente, para así conocer la concentración de la disolución preparada del metal a adsorber, como referencia en las medidas de adsorción.

Respecto al estudio cinético se preparan tres Eppendorf para cada tiempo, y posteriormente se mide la concentración del metal en disolución, comparándolo con la concentración de metal en la disolución a tratar. De este modo se obtiene la evolución de la cantidad de metal adsorbido con el tiempo. Esto sirve de base para el resto de estudios, puesto que con la cinética de adsorción se determina el tiempo en el que se alcanza el equilibrio de adsorción.

En cuanto al estudio de la isoterma de adsorción, se toman puntos de equilibrio haciendo ensayos en los que únicamente se varía la concentración inicial de metal en la disolución.

- **Análisis de las muestras**

Una vez dispuestas las muestras del agitador orbital, se procede a separar las partículas de adsorbente de la disolución, porque la presencia de partículas sólidas en la muestra dificulta su medida, debido a que estas pueden obstruir la toma de muestra del equipo. En primer lugar, se le somete a centrifugación en una centrífuga Spectrafuge 24D de Labnet, durante 3 minutos a 10.900 rpm. Una vez centrifugada, se filtra la fase líquida con filtros de nylon de 0,45 μm de diámetro de poro.

La disolución libre de partículas sólidas se lleva a medir la concentración de metal en disolución, a través de absorción atómica con un equipo AA-7000 de Shimadzu, el cual se representa en la Fig. 3.7. La capacidad del adsorbente se determina por balance de materia según la Ecuación 2.1, como se presenta en el apartado de 5.1. *“Cinética de*

adsorción” de la introducción de este trabajo. En dicha ecuación q (mg/g) es la cantidad de metal (M^{n+}) adsorbido por gramo de adsorbente, C_0 y C (mg/L) son las concentraciones de metal en la fase acuosa antes y después de la adsorción, respectivamente, V (L), el volumen de la fase acuosa, y m (g) es la cantidad de adsorbente que se añade.



Fig. 3.7: Absorción atómica AA-7000 empleado para medir muestras de metal en medio acuoso.

En el equipo de absorción atómica la muestra se inocula por un nebulizador que dispersa la muestra en una llama, sobre incide un haz a una determinada longitud de onda en función de la especie iónica que se quiere medir. Este equipo determina la concentración de metal (C (mg/L)) mediante la ley de Lambert-Beer (Ecuación 3.1), la cual la relaciona con la absorbancia (Abs), considerando el paso óptico (L (cm)), que es el ancho de la llama, por medio de una constante, llamada coeficiente de extinción molar ($\epsilon(\frac{L}{mg \cdot cm})$).

$$Abs = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (3.1)$$

Para que el equipo pueda conocer el coeficiente de extinción molar, es necesario siempre antes de realizar cualquier medida, realizar el calibrado en un intervalo de concentración y longitud de onda en el que sea lineal la relación entre absorbancia y la concentración del metal en la disolución. Se estudia para cada metal la longitud de onda idónea además de ensayos de medida de muestras de concentración conocida para poner a punto el equipo. En la tabla 3.2, se representan las longitudes de onda óptimas para la medición en el equipo de adsorción atómica.

Tabla 3.2: longitud de onda para la medición de cada uno de los metales.

Metal	λ (nm)
Co^{2+}	304,4
Ga^{3+}	287,4
In^{3+}	303,9

- Influencia del pH**

Para el estudio de cómo influye este parámetro sobre la adsorción de los metales en el adsorbente, se emplean disoluciones con la misma concentración de metal, pero únicamente variando el pH. Se realizan dos tipos de ensayo: pH libre y pH controlado.

- pH Libre**

En este caso únicamente se regula el pH de la disolución de metal, bajándolo con una disolución de HNO_3 1 M, o en caso de querer subirlo empleando una disolución de NaOH 1 M. A su vez hay que tener en cuenta el diagrama de especiación de cada metal ensayado (Fig. 2.3, 2.4 y 2.5) para evitar que este precipite, puesto que en ese caso los ensayos no describirían el proceso de adsorción. En el caso del cobalto se realizan ensayos a pH 2,5; 4,0; 6,0 y 8,0. Para el galio, se ensaya a pH 1,5; 2,0; 2,5 y 3,0. Con respecto al indio, se hace a pH 1,5; 2,0; 2,5 y 3,5.

- pH Controlado**

Debido a que cada ion es estable a unos determinados pH, los ensayos realizados para cada metal precisan de un pH concreto y una disolución tampón determinada para regular el pH en torno a un valor que permita la estabilidad del ion en disolución. En la Tabla 3.3 se representa las disoluciones patrón empleadas y el pH que controlan en cada caso.

Tabla 3.3: disoluciones patrón empleadas para cada metal ensayado.

Ion metálico	Especies químicas	Preparación de la disolución tampón/ 100 mL	pH controlado
Co^{2+}	K_2HPO_4 (0,1 M) ^(I) / KH_2PO_4 (0,1 M) ^(II)	13,2 ^(I) + 86,8 ^(II) mL	6,0

Ga^{3+}	Na_2HPO_4 (0,2 M) ^(I) /Ácido cítrico (0,1 M) ^(II)	$79,45^{(I)} + 20,55^{(II)}$ mL	3,0
In^{3+}	Na_2HPO_4 (0,2 M) ^(I) /Ácido cítrico (0,1 M) ^(II)	$71,5^{(I)} + 28,8^{(II)}$ mL	3,4

La fuerza iónica que aporta la disolución tampón en la disolución se estima con la ecuación 3.2, y hace referencia a la presencia de iones en la disolución acuosa.

$$FI = 1/2 \cdot \sum (C_i \cdot Z_i^2) \quad (3.2)$$

Donde C_i (mg/g) es la concentración de la especie iónica “i”, Z_i es su carga y FI (mM) es la fuerza iónica total de la disolución.

- **Tamaño de partícula**

En cuanto al tamaño de partícula, se estudian cuatro tamaños: 1,18-1,00; 0,8-0,76; 0,71-0,56 mm y polvo (menos de 0,5 mm), manteniendo el resto de parámetros de adsorción. Para ello se usaron tamices de la norma ISO-3310.1. En estos ensayos se realiza el estudio cinético de cada uno de estos tamaños de partícula, puesto que el tamaño de partícula puede afectar al tiempo de equilibrio en los experimentos de adsorción.

- **Velocidad de agitación**

Se estudia la cinética de adsorción a 300, 800, 1100 y 1400 rpm, manteniendo constantes el resto de parámetros. De este modo se evalúa cómo influye la velocidad de agitación durante el proceso de adsorción.

- **Influencia de fuerza iónica.**

Respecto al estudio de la fuerza iónica, se añade NaCl a la disolución preparada del metal, hasta alcanzar el valor deseado de fuerza iónica, siendo el resto de condiciones de adsorción las mismas en todos estos ensayos. Se realizan ensayos sin sal adicional añadida y sumándole una fuerza iónica de 25, 50, 75 y 95 mM, aportada por el NaCl adicional. Hay que tener en cuenta que la fuerza iónica total de la disolución se estima con la ecuación 3.2.

- **Influencia de la dosis.**

En cuanto al estudio de la dosis, para el mismo volumen de disolución acuosa, y con la misma concentración, se varía únicamente la dosis de adsorbente añadida. Se estudiaron dosis de adsorbente de: 2,5, 5,0, 7,5, 10,0, 12,5, 15,0 y 17,5 mg/g. En este caso se consideran los datos de equilibrio de adsorción para cada una de las dosis de adsorbente empleada.

- **Estudio termodinámico**

El estudio termodinámico se realiza a partir de los ensayos se llevados a cabo a 25, 35, 55 y 75 °C, siendo idénticos el resto de condiciones de adsorción. La energía libre de Gibbs (ΔG^0 (kJ / mol)) se estima con las ecuaciones 3.3 y 3.4. El cambio en la entalpía estándar (ΔH^0 (kJ/mol)) y la entropía (ΔS^0 , (J/mol · K)) se calculan con la expresión de Vant-Hoff (ecuación 3.6), que se desarrolla mediante las ecuaciones 3.4 y 3.5.

$$K_C = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (3.3)$$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_C \quad (3.4)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (3.5)$$

$$-\ln(K_C) = \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.6)$$

En estas ecuaciones, K_C es la constante de equilibrio, C_0 (mg/L) es la concentración inicial de metal en disolución, C_e (mg/L) es la concentración en equilibrio, T (K) es la temperatura y R es la constante de gas universal (8,134 J / K · mol) (Yu et al. 2012; Kyzas et al. 2016).

3.2.5.2. Ensayos de regeneración

Para regenerar el adsorbente, se consideran los resultados obtenidos en el análisis del potencial Z ya que, por debajo del punto isoeléctrico del material, las cargas superficiales son positivas, y por encima de él son negativas. Por esto mismo, si se baja el pH por debajo de su punto isoeléctrico, se podría regenerar el adsorbente porque, al estar cargado positivamente, los cationes adsorbidos sobre la superficie del adsorbente se repelerían automáticamente.

Para ello se realizaron ensayos usando HNO_3 a valores de pH 1,5; 1,0 y 0,5, y HF procedente de la etapa de eliminación de la plantilla (pH 1,5). En primer lugar se realizan ensayos probando con disoluciones correspondientes a la dosis de adsorbente empleada en la adsorción, (2 mL en cada Eppendorf) y manteniendo a su vez las mismas condiciones de adsorción en todos estos ensayos. El porcentaje de ion recuperado se calcula aplicando el balance de materia, comparando la concentración de cobalto recuperado en la disolución regeneradora con la diferencia entre la concentración de cobalto de la disolución antes y después del proceso de adsorción, como se muestra en la siguiente expresión

$$\%M^{n+} = \frac{C_{Rec.}}{C_0 - C_e} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Donde, $\% M^{n+}$ (%) es el porcentaje de ion metálico M^{n+} recuperado. C_0 y C_e (mg/L) son la concentración de ion M^{n+} de la disolución a tratar, y la concentración en el equilibrio de adsorción, respectivamente. $C_{Rec.}$ (mg/L) es la concentración de ion M^{n+} en la disolución regeneradora

Posteriormente se estudia la concentración del metal recuperado durante esta etapa. Para ello se añaden en cada Eppendorf volúmenes decrecientes de disolución regeneradora. Los volúmenes que se añaden en los ensayos son: 1,5; 1,0; 0,5 y 0,25 mL.

3.2.5.3. Ensayos en continuo.

Una vez realizados los experimentos en discontinuo se procede a aglomerar el material carbonoso que tenga mejores capacidades de adsorción de los metales estudiados. La aglomeración se realiza para evitar la formación de volúmenes muertos, pérdidas de presión elevadas, tapones y canales preferentes en el lecho de adsorción. El proceso de aglomeración se detalla con anterioridad en el apartado de 2.3. “*Aglomeración de carbón sintetizado*” de la sección de 3. “*Materiales y procedimiento*”.

- **Instalación experimental.**

Para los experimentos en continuo se dispone un esquema de 3 columnas de vidrio junto con una bomba multietapa (DINKO D-25V), el cual se representa en la Fig. 3.8.

Esto permite trabajar en paralelo y en serie en caso de ser necesario, simplemente cambiando la configuración de los tubos, ofreciendo versatilidad en los ensayos. A su vez, para evitar en la medida de lo posible la formación de canales preferenciales y volúmenes muertos, la alimentación se hace por inundación en sentido ascendente, es decir, se introduce el alimento por la parte inferior de la columna. La longitud de la columna que no contiene el lecho de carbón propiamente dicho se llena de bolas de vidrio de 2 mm de diámetro, para mejorar la distribución de flujo en la corriente de entrada (Vassilis 2010a).

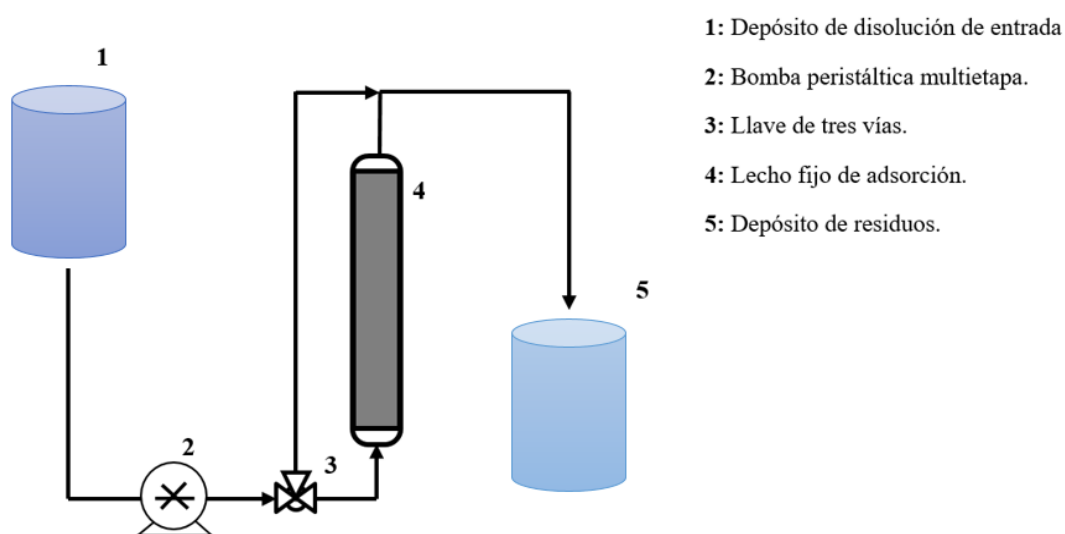


Fig. 3.8: Instalación básica empleada para la adsorción el lecho fijo.

El diseño de las columnas a la vez que el tamaño de partícula, se estipula para favorecer la hidrodinámica en el lecho, en base a bibliografía, y así evitar el efecto de entrada del fluido en la columna. Las dimensiones de las columnas se representan en la Fig. 3.9. El tamaño de partícula empleado fue de 2 mm, puesto que esto permite obtener buenos resultados de escalado en micro-columnas de 20 mm de diámetro interno como en este caso. De esta manera se evitan canales preferenciales y pérdidas de presión elevadas en la columna (Vassilis 2010b, a).

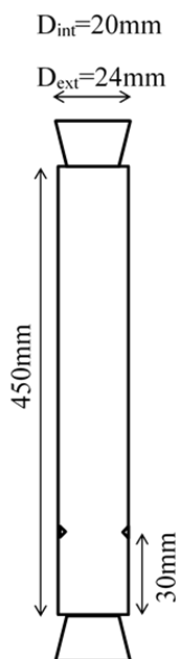


Fig. 3.9: dimensiones de la columna de vidrio.

- **Procedimiento experimental.**

En primer lugar, se prepara la disolución de metal estratégico que se usa para alimentar al lecho. Posteriormente se montan las columnas con la configuración deseada, en serie o en paralelo con el objetivo de hacer varios experimentos al mismo tiempo. Previamente al montaje se debe eliminar el aire de las partículas de carbón aglomerado de 2 mm de diámetro, para ello se hierven. Antes de empezar con la experimentación, se realiza un estudio acerca del caudal de fluido que impulsa la bomba en función de los tubos empleados, ya que, en función del diámetro de tubo empleado, este comunica un caudal determinado. Para ello se toman 5 medidas de caudal para cada tubo que se va a usar. En la Tabla 3.4 se muestran los caudales de cada uno de los tubos empleados en la bomba peristáltica multicanal.

Tabla 3.4: caudales y dimensiones de los tubos empleados en la bomba peristáltica

$D_{int}(\text{mm})$	$D_{ext}(\text{mm})$	$Q(\text{mL/min})$
1	4	20
2	4	30
3	5	50

A continuación, se toman muestras de la disolución que se va a introducir, se activa la bomba peristáltica y se toman muestras a determinados tiempos para así describir la curva de rotura del lecho. Se considera que termina la etapa de adsorción cuando el lecho ha saturado, es decir, cuando la concentración de metal en la corriente de salida de la columna es el 95 % de la concentración de metal en la de entrada. Una vez terminada la etapa de adsorción se hace pasar el mismo caudal del ensayo, pero de agua Milli-Q durante unos 20 minutos, para arrastrar el agua a tratar que esté dentro de la conducción.

Finalmente se regenera el lecho, con una disolución de HNO_3 de pH 1,5, al mismo caudal, y se toman muestras a la salida de la columna en determinados tiempos para así describir la curva de regeneración. Cuando la cantidad de metal obtenido a la salida del lecho es despreciable (<5% de la concentración del agua de alimentación), se termina el ensayo, ya que se asume que el material se ha regenerado totalmente.

3.3. BIBLIOGRAFÍA

- Barczak M, Michalak-Zwierz K, Gdula K, et al (2015) Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions. *Microporous Mesoporous Mater* 211:162–173. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.03.010
- Fanning PE, Vannice MA (1993) A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon N Y* 31:721–730. doi: 10.1016/0008-6223(93)90009-Y
- Galán J (2013) Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos
- Kyzas GZ, Deliyanni EA, Matis KA (2016) Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobaltions removal by adsorption. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 490:74–83. doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.11.038
- Martín Martínez JM (1990) Porosidad de Carbones I Distribución de Tamaños de Poros Histeresis a Baja Presión
- Ryoo R, Joo SH, Jun S, et al (2001) Ordered mesoporous carbon molecular, sieves by templated synthesis: the structural varieties. *Science* 291:150. doi: 10.1016/S0167-2991(01)81244-1
- Stuart BH (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*
- Sugashini S, Begum KMMS (2013) Optimization using central composite design (CCD) for the biosorption of Cr(VI) ions by cross linked chitosan carbonized rice husk (CCACR). *Clean Technol Environ Policy* 15:293–302. doi: 10.1007/s10098-012-0512-3
- Vassilis IJ (2010a) Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment - Part II: Scale-up and approximate design methods. *J Eng Stud Res* 16:42–50
- Vassilis IJ (2010b) Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment-Part I: modeling fundamentals and hydraulics analysis. *J Eng Stud Res* 16:29–41
- Yu F, Wu Y, Li X, Ma J (2012) Kinetic and thermodynamic studies of toluene,

ethylbenzene, and m -xylene adsorption from aqueous solutions onto KOH-activated multiwalled carbon nanotubes. J Agric Food Chem 60:12245–12253. doi:10.1021/jf304104z

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE ADSORBENTES

El primer objetivo experimental que se plantea, es la selección y caracterización de los materiales carbonosos adecuados para llevar a cabo la adsorción y desorción en fase líquida de Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} en medio acuoso.

Los materiales que se estudian han sido un carbón activo comercial (F-400) y varios carbones mesoporosos activados, los cuales se sintetizan en el laboratorio en diferentes condiciones, lo que influye en sus propiedades como adsorbentes. En este trabajo, la síntesis de carbones mesoporosos se hace por el método de la plantilla, empleando gel de sílice como plantilla, y sacarosa como fuente de carbono, como se detalla en la Fig. 3.2 del apartado “*Síntesis de carbón activado mesoporoso desordenado (DMC)*” de la sección 3. “*Materiales y procedimiento*”, el cual consiste en tres pasos: la impregnación con sacarosa, carbonización a alta temperatura y atmósfera inerte, y eliminación de plantilla mediante ácido fluorhídrico (Ryoo et al. 2001). Además de ello se realiza la activación de estos carbones a 450 °C y atmósfera ligeramente oxidante. Siguiendo este procedimiento se sintetizan tres carbones mesoporosos desordenados, cuyas condiciones de síntesis se detallan en la Tabla 4.1. De entre todos los materiales estudiados en la tesis de José Galán, se escogen estos tres adsorbentes para estimar cómo se ve afectada la capacidad de adsorción de iones metálicos cuando la relación sacarosa/gel de sílice, tiempo de carbonización y temperatura disminuye.

Tabla 4.1: Condiciones de síntesis de cada uno de los carbones activados mesoporosos sintetizados.

Muestra	T _{carb} (°C)	Sac/SG	t _{carb} (min)	N _{impregnaciones}	D _{partícula,SG} (Å)
MCSG60A	900	1,25	120	2	60
MCSG60B	900	1,00	120	1	60
MCO1	600	1,00	15	1	150

T_{carb}: Temperatura de carbonización, Sac/SG: relación sacarosa y gel de sílice, t_{carb}: tiempo de carbonización, N_{impregnaciones} es el número de impregnaciones y D_{partícula,SG} es el diámetro de las partículas del gel de sílice que se ha empleado.

A continuación, se detalla los resultados obtenidos en la caracterización del carbón activado comercial y de los tres carbones mesoporosos sintetizados en el laboratorio.

4.1.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

Las propiedades texturales (superficie específica, mesoporosidad, distribución de tamaño de poro, etc) se estudia a través de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, tal y como se describe en el capítulo “*Caracterización de adsorbentes*” del capítulo 3. “*Materiales y procedimiento*”.

En la Fig. 4.1 se muestran las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K obtenidas para los materiales carbonosos seleccionados.

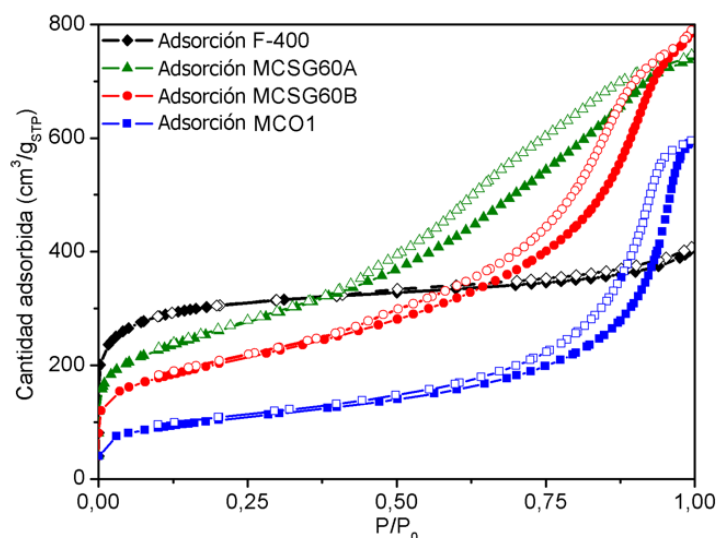


Fig. 4.1: isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77K para los materiales carbonosos estudiados.

Siguiendo la clasificación establecida por la IUPAC, la isoterma de adsorción del carbón comercial (F-400) es de tipo I, la cual es característica de materiales microporosos. Además, la cantidad de N₂ adsorbido apenas cambia con la presión relativa (P/P_0) en el intervalo entre 0,2 y 0,9, lo que sugiere que se trata de un material microporoso. Por otro lado, las isothermas obtenidas para los carbones sintetizados por el método de plantilla, son de tipo IV, lo cual sugiere que se trata de materiales mesoporosos. Además, la gran curvatura del tramo comprendido entre 0,50 y 0,95 de presión relativa, lo cual es característico de una distribución de poro en el intervalo de los mesoporos. La existencia del ciclo de histéresis, como se ve claramente en caso de los materiales carbonosos sintetizados, es indicativa de que se produce la condensación capilar por la existencia de mesoporos en la estructura del material (Barrett y Joyner 1951).

En relación a los ciclos de histéresis, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC el carbón mesoporoso sintetizado MCSG60-A, presenta un ciclo de histéresis tipo H-3, el

cual está relacionado con agregados no rígidos de partículas similares a placas, o incluso con macroporos que están bloqueados. Los carbones sintetizados MCSG60-B y MCO1, debido a la mayor amplitud de sus poros, presentan un ciclo de histéresis de tipo H-2 (b), el cual es característico de las estructuras de poro complejas, y se asocia con el bloqueo de poros. Se han observado ejemplos de este tipo de ciclos de histéresis en sílice ordenada mesoporosa después de tratamiento hidrotérmico (Thommes et al. 2015).

Para corroborar estos resultados y a su vez conocer más en detalle las propiedades texturales de los materiales (superficie específica, diámetro de poro promedio, etc), se utiliza el modelo de Brunawer, Emmett y Teller (BET). A su vez, los métodos t-plot y Teoría de densidad funcional (Density Functional Theory (DFT)) permiten estimar las propiedades texturales y distribución de tamaño de poro de materiales microporosos, mientras que en el caso de los materiales mesoporos se recurre a el modelo BJH (Barrett–Joyner–Halenda) aplicando la corrección de KJS (Kruk–Jaroniec–Sayari), tal y como se describe en el apartado 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*” del capítulo 3. “*Materiales y procedimiento*”. En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos para de los carbones empleados en este estudio.

Tabla 4.2: características texturales del carbón comercial y mesoporosos sintetizados.

Adsorbente	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{meso+macro}}$ (m^2/g)	\bar{D}_{poro} (Å)	V_{meso} (cm^3/g)	$V_{\text{Especifico}}$ (cm^3/g)
F-400	1117	330	12	0,37	0,47
MCSG60-A	911	753	60	1,05	1,12
MCSG60-B	709	560	150	1,19	1,20
MCO1	365	291	270	0,82	0,89

S_{BET} : área de superficie específica; $S_{\text{meso+macro}}$: superficie mesoporosa y macroporosa; \bar{D}_{poro} : tamaño promedio de poro.

En primer lugar, es importante destacar la elevada superficie específica ($>700 \text{ m}^2/\text{g}$) de la que disponen estos materiales, a excepción del carbón sintetizado MCO1. Como se puede observar, la superficie específica del material es inversamente proporcional a la amplitud de los poros, puesto que cuanto más amplios son los poros, estos ofrecerán en la misma masa de adsorbente menos superficie específica. Es por ello que el carbón

MCO1 presenta una menor superficie específica. La amplitud de los poros en este material es debida a que la impregnación del gel de sílice durante la etapa de síntesis no es completa (ya que se realiza una impregnación en lugar de dos y con menor cantidad de sacarosa), puesto que la plantilla empleada (150 Å) es de gran tamaño, con lo que los huecos ocasionados por la eliminación de la misma, colapsan entre sí formando poros de mayor amplitud (Fuertes y Nevskaja 2003), llegando a diámetros de poro de 270 Å. Este mismo efecto se aprecia al comparar los carbones MCSG60-A y MCSG60-B: este último, el cual fue sometido a una impregnación más pobre y con menos cantidad de precursor de carbono (Ver Tabla 3.1 del capítulo 3. “*Materiales y Procedimiento*”), presenta un diámetro de poro más amplio que el MCSG60-A.

El carbón MCO1 es el que presenta menor superficie específica, siendo únicamente el 30 % de la que dispone el carbón comercial F-400. En cambio, el diámetro de poro promedio del carbón comercial es mucho menor en comparación con los carbones sintetizados. A su vez destaca la elevada microporosidad del carbón activado comercial, puesto que el 70 % de su superficie específica es debida a los microporos. A pesar de ello, la superficie no microporosa del material F-400 puede dar lugar a confusión, ya que a pesar de ser microporoso, el valor de su superficie no microporosa es de 330 m²/g, que es un 12 % superior a la superficie no microporosa del carbón MCO1, el cual es claramente un material mesoporoso. Este hecho es debido al método de análisis ya que, en el caso del F-400, esa superficie que no se atribuye a microporos es principalmente superficie externa del material, puesto que el diámetro promedio del carbón F-400 es de 12 Å (Fig. 4.2), lo cual no se encuentra en el rango de los mesoporos. En cambio, en el caso de los carbones mesoporosos sintetizados, la distribución de diámetro de poro se encuentra por encima de 20 Å, estableciéndose así que la mayoría de los poros de estos materiales son mesoporos. En la Fig. 4.2 se representa la distribución de tamaño de poro aplicando el método BJH-KJS para los adsorbentes estudiados, además de la distribución de poro de F-400 aplicando el método DFT.

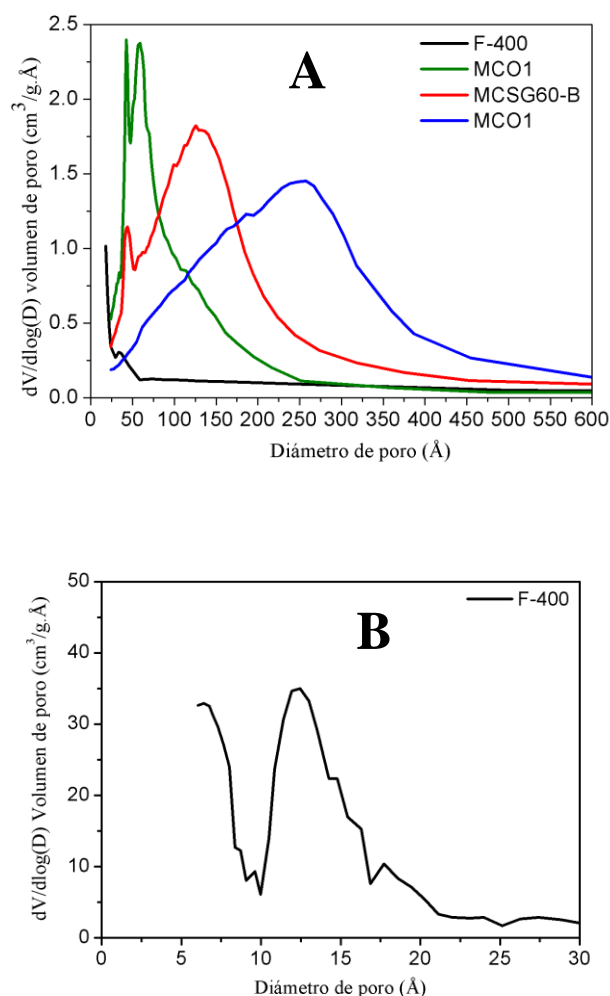


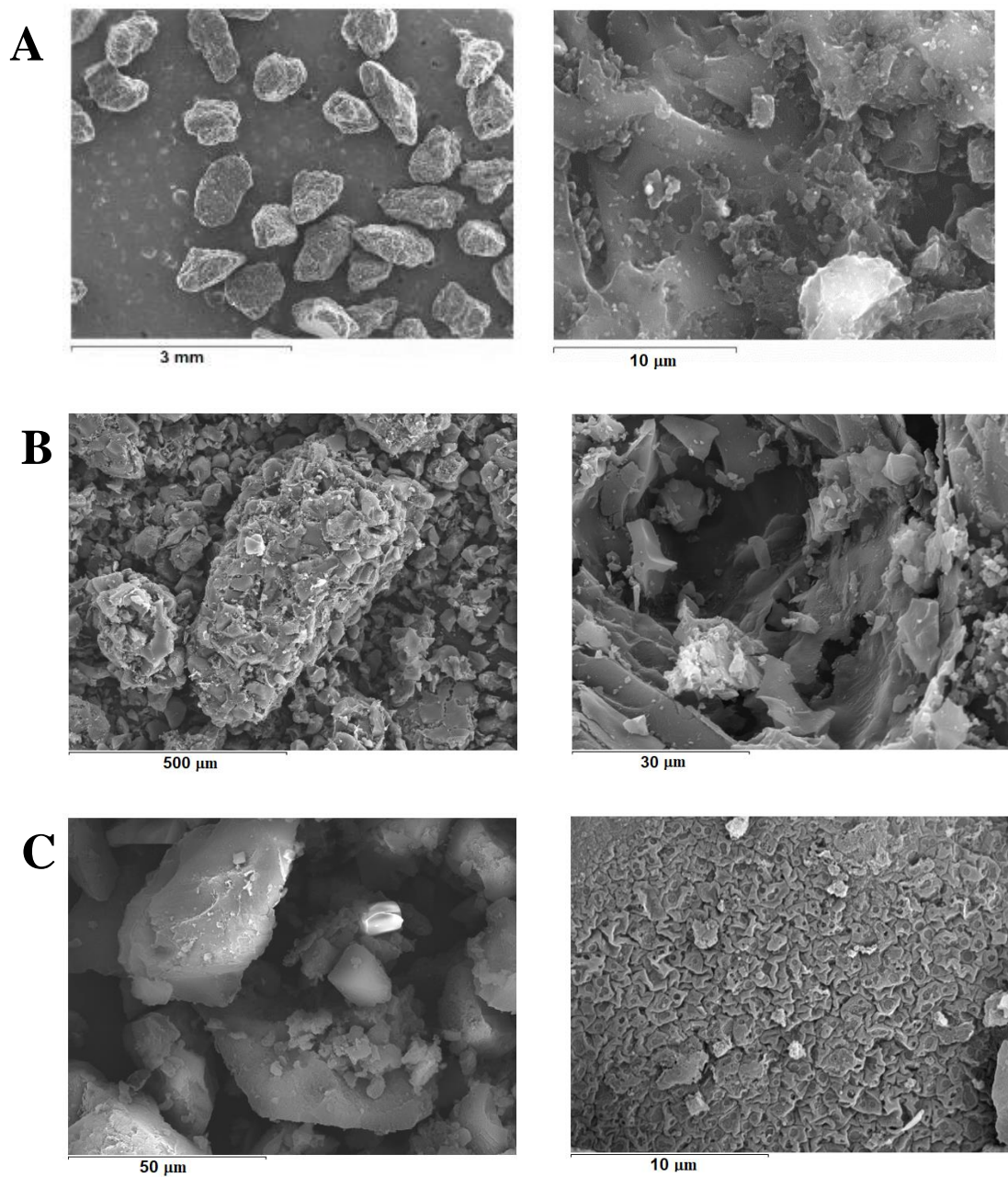
Fig. 4.2: distribución de tamaño de poro de los adsorbentes estudiados. A) Método BJH-KJS y B) Método DFT.

En general, cuanto mayor es el diámetro de poro promedio del adsorbente, más amplio es el rango de tamaño de poro; esto es debido al colapso de los poros durante la síntesis, causado por un tamaño grande de la plantilla de síntesis y/o por una impregnación pobre relacionada con una baja relación de sacarosa y gel de sílice (Fuentes y Nevskaja 2003).

4.1.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La caracterización morfológica de los carbones se realiza mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), como se detalla en el apartado “*Caracterización de*

adsorbentes” del capítulo 3. “*Materiales y Procedimiento*”. En la Fig. 4.3. se representa las imágenes SEM de los carbones comerciales y mesoporosos sintetizados



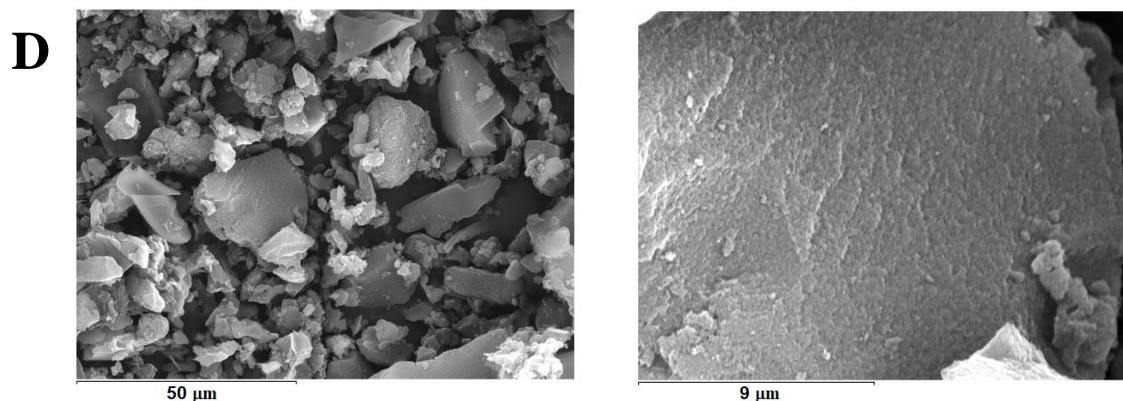


Fig. 4.3: Imágenes SEM de: A) F-400, B) MCSG60-A, C) MCSG60-B y D) MCO1.

Como se puede observar en las imágenes SEM, las partículas de adsorbente tienen una apariencia amorfa y con una superficie claramente irregular, lo cual puede tener relación con el colapso de los poros que se ha comentado con anterioridad. A través de esta técnica se hace un estudio de la composición química de la muestra en puntos aleatorios de los carbones sintetizados, para conocer la presencia de silicio en su superficie. Esta información se puede obtener a través de los electrones dispersados durante en análisis SEM, como se detalla en 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*” del capítulo 3. “*Materiales y procedimiento*”. Se obtiene que la cantidad de silicio en la superficie de estos carbones es despreciable, por lo que la eliminación de la plantilla se podría considerar completa.

4.1.3. CARACTERIZACIÓN DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL

La química superficial de los materiales se estudia a través de tres técnicas diferentes: potencial Z, espectroscopía infraroja (FT-IR) y termogravimetría. Una química superficial adecuada es vital para el proceso de adsorción, ya que la presencia de grupos oxigenados (fenólicos, carboxílicos, carbonílicos, etc) favorece en gran medida la adsorción de metales en carbones activados (Barczak et al. 2015).

4.1.3.1. Potencial Z

Esta técnica está relacionada con las cargas superficiales que presenta el adsorbente, tal y como se describe en el apartado “*Caracterización de adsorbentes*” del capítulo 3. “*Materiales y Procedimiento*”. Se denomina punto isoeléctrico (PIE) al valor de pH en

el cual el potencial Z es cero, de manera que el potencial Z es negativo si el pH está por encima del pH_{PIE} , y es positivo si el pH está por debajo del pH_{PIE} ; en consecuencia, si el pH es más alto que el pH_{PIE} , la superficie del adsorbente está negativamente cargada e interactúa electrostáticamente con los cationes metálicos. En el caso de los materiales ensayados es la presencia de grupos oxigenados (fenólicos, carboxílicos, carbonílicos, etc) en la superficie de los mismos lo que promueve su acidez es decir, su capacidad para donar protones, de manera que cuanto más bajo sea punto isoeléctrico, la superficie del material estará negativamente cargada en un mayor intervalo de valores de pH. En la Fig. 4.4 se representa el potencial Z de todos los adsorbentes estudiados.

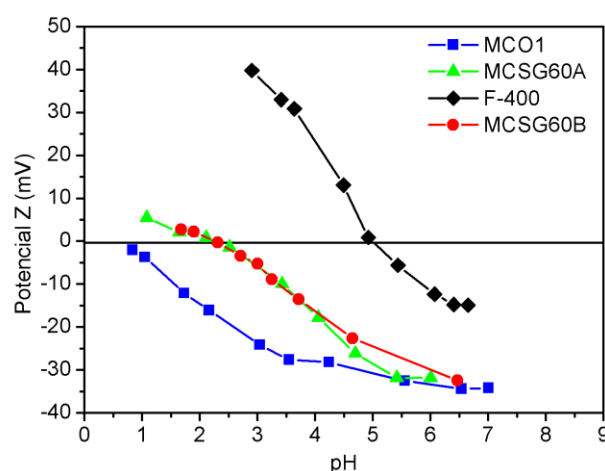


Fig. 4.4: Potencial Z de los adsorbentes ensayados.

En primer lugar, se aprecia que el PIE del carbón activado comercial (F-400) es 4,3, más alto que el de los carbones mesoporosos activados sintetizados (2,3) y que el carbón MCO1, que no presenta PIE. El hecho de que el carbón MCO1 no tenga PIE en todo el rango estudiado, demuestra que, de todos los materiales estudiados, este material es el que presenta un mayor carácter ácido, es decir, su superficie tiene una gran densidad de carga negativa. Los valores de potencial de los carbones mesoporosos activados sintetizados son semejantes, con un valor de potencial cercano a -30 mV. Sin embargo, F-400 solo alcanza un potencial de -15 mV para el mismo valor de pH. En consecuencia, a este pH, los carbones mesoporosos sintetizados presentan una superficie con mayor densidad de carga negativa que el carbono activado F-400. Por lo tanto, se espera una adsorción de Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} más fuerte en los carbones mesoporosos, y en un rango de

pH más amplio (de 2,3 a 6,0), que en el F-400 (en caso de que la adsorción de estos iones sea debida a atracciones electrostáticas), puesto que este presenta una superficie cargada negativamente sólo en el intervalo de pH entre 4,3 a 6. El carbón F-400 se carga positivamente con un valor de potencial de +40 mV a pH 3.

Estas diferencias entre los valores del punto isoeléctrico se deben a la química superficial y son consecuencia de la presencia de grupos oxigenados (carboxílicos, hidroxílicos, fenólicos, etc.) en la superficie de los materiales mesoporosos. Este tipo de grupos proporciona una alta densidad de carga negativa a la superficie del adsorbente (Wu et al., 2010), como consecuencia el punto isoeléctrico del adsorbente sin activar es elevado en comparación con el del mismo material después de la activación, en concreto el carbón MCSG60-A sin activar tiene su punto isoeléctrico a un pH de 6,5, mientras que después de la activación este tiene un valor de 2,3.

4.1.3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) permite conocer en más detalle la naturaleza de los grupos que componen la superficie de un adsorbente. En la Fig. 4.5 se representan los resultados obtenidos del análisis FT-IR para todos los adsorbentes estudiados.

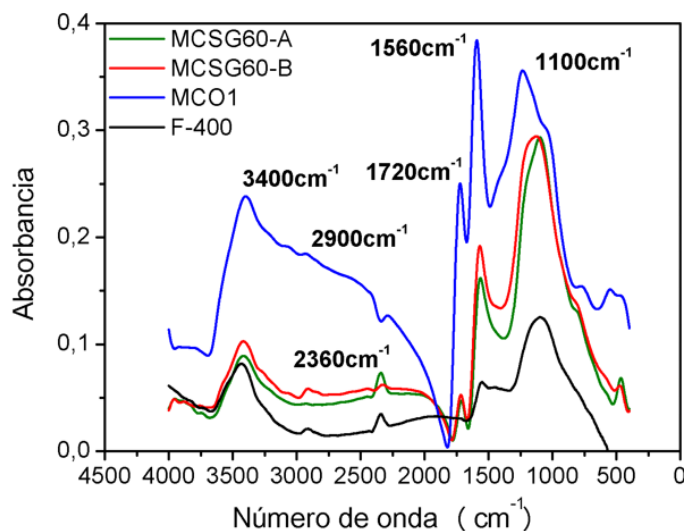


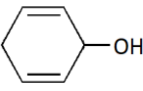
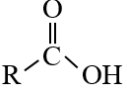
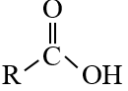
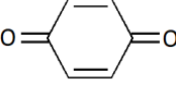
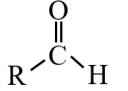
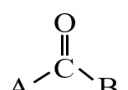
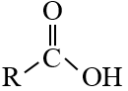
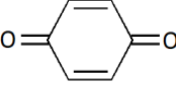
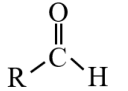
Fig. 4.5: comparativa del espectro FT-IR de los carbones activados estudiados

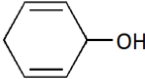
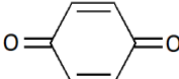
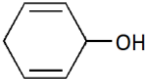
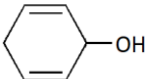
En general, todos los adsorbentes muestran un espectro FT-IR muy similar, debido a la naturaleza carbonosa que presentan. La banda a 3.400 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento O-H de aniones OH^- de los grupos hidroxilo del fenol, unidos por enlaces

de hidrógeno con los electrones π del anillo aromático (OH- π). En minerales, como zeolitas o arcillas, esta banda también puede asignarse a vibraciones de estiramiento de grupos OH de moléculas de agua adsorbidas, pero es menos probable en este tipo de materiales carbonosos (Chen et al. 1998). La banda a 2.900 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento C-H de aldehído y grupos aromáticos; esta banda corresponde a los enlaces de la estructura aromática (C-H). La presencia de grupos -COOH se asigna a la banda a 2.360 cm^{-1} , asociada con la presencia de dímeros -COOH o estiramiento del enlace O-H. Las frecuencias de vibración alrededor de $1.700\text{-}1.725\text{ cm}^{-1}$ sugieren la presencia de grupos C=O, aldehídos y cetonas, en anillos de benceno o en ácido carboxílico (Pakuła et al. 2007). La banda que se observa alrededor de 1.560 cm^{-1} se atribuye tanto a la expansión de carboxilo -C=O como a las estructuras de ácido carboxílico no aromático (Pretsch et al. 2009). Finalmente, la banda alrededor de 1120 cm^{-1} se asocia con la presencia de -CO de grupos carboxilo, y la flexión del -OH en estructuras fenólicas (Hesse et al. 1999). Este análisis concuerda con la predicción previa basada en el potencial Z, mostrando también la utilidad del FTIR como herramienta de diagnóstico, ya que la presencia de grupos oxigenados fomenta una mayor densidad de carga negativa en la superficie del adsorbente.

La principal diferencia entre todos los materiales radica en la intensidad de las bandas, siendo mayor en el caso de los carbones mesoporosos sintetizados. La superficie de estos materiales presenta mayoritariamente grupos carboxílicos y fenólicos (1.560 y 1.110 cm^{-1}). Sin embargo, en el F-400, las bandas de los grupos oxigenados son todas similares, lo que indica una superficie más heterogénea sin ningún grupo predominante. Por lo tanto, los carbones mesoporosos tienen una mayor homogeneidad química en su superficie. En la Tabla 4.3 se hace un sumario de las bandas FT-IR de estos adsorbentes y los grupos responsables de las mismas.

Tabla 4.3 resumen de bandas FT-IR del análisis de los materiales carbonosos ensayados

Banda (cm ⁻¹)	Grupos	
1.100	<p>-OH</p> <p>De grupos fenólicos</p> 	<p>-C=O</p> <p>De ácidos carboxílicos</p> 
1.560	<p>-C=O (carbonilo)</p> <p>Presente en:</p> <p>Ácidos carboxílicos</p>  <p>Quinonas</p>  <p>Aldehidos</p>  <p>Cetonas</p> 	
1.720	<p>-C=O (carbonilo)</p> <p>Presente en:</p> <p>Ácidos carboxílicos</p>  <p>Quinonas</p>  <p>Aldehidos</p>  <p>Cetonas</p>	

	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{A}-\text{C}-\text{B} \end{array}$	
2.360	<p>-COOH</p> <p>Presente en:</p> <p>Ácidos carboxílicos</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	<p>-OH</p> <p>Presente en:</p> <p>Grupos fenólicos</p> 
2.900	<p>-C-H</p> <p>Presente en:</p> <p>Aldehidos</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ <p>Quinonas</p>  <p>Grupos fenólicos</p> 	
3.400	<p>-OH</p> <p>Grupos fenólicos</p>  <p>Ácidos carboxílicos</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	

La deriva que se observa en los resultados del FT-IR está relacionada con la preparación de la muestra para llevar a cabo la medición, principalmente debido a leves diferencias de masa de material a analizar.

Para ilustrar la importancia del proceso de activación, en la Fig. 4.6 se representan los espectros FT-IR del carbón activado (MCO1) y sin activar.

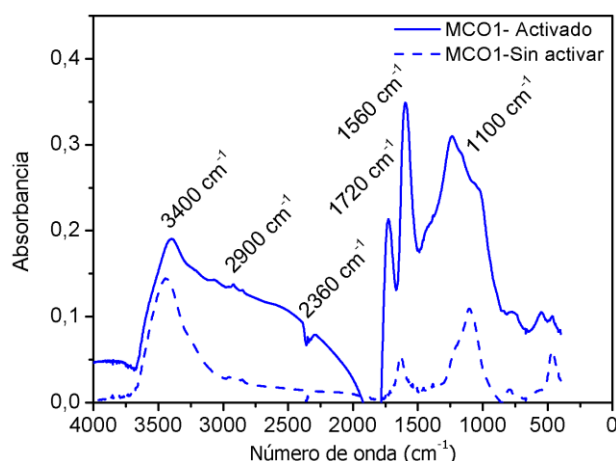


Fig. 4.6: comparación de carbón MCO1 activado y sin activar. Condiciones de activación: temperatura= 450°C, caudal de gas 100 mL/min (5% O₂), tiempo=5 horas.

Como se puede observar en esta Fig. 4.6, cualitativamente, la activación promueve la formación de grupos oxigenados, ya que los picos son más acusados cuando está activado, en comparación con el mismo material sin activar. Cabe destacar que además de esto, aparece un pico a 1.560 cm⁻¹ cuando el material se activa; esta banda puede deberse tanto a la expansión del enlace -C=O, presente en el grupo carboxílico (Pretsch et al. 2009). Esta diferencia entre las químicas superficiales del material activado y sin activar es debida a que la activación física promueve la oxidación del mismo favoreciendo la formación de estos grupos en la superficie del adsorbente.

4.1.3.3. Termogravimetría

Mediante la técnica anterior (FT-IR) se puede concluir que la química superficial de los materiales carbonosos de este trabajo se caracteriza por la presencia de una gran variedad de grupos oxigenados. Sin embargo, esta información por sí sola no es suficiente, es necesario concretar cuáles de todos estos grupos son los mayoritarios. Para ello se emplea la termogravimetría. Esta técnica se describe en el apartado “*Caracterización de adsorbentes*” del capítulo 3. “*Materiales y Procedimiento*”, y consiste en someter al material a un programa de temperatura, evaluando los cambios en su masa con la temperatura. De este modo, se evalúa no sólo la estabilidad térmica del material carbonoso, sino también su química superficial, puesto que la descomposición de los distintos grupos superficiales con la temperatura, da lugar a pérdida de masa, la cual es específica de cada grupo (Fanning y Vannice 1993).

Los resultados de este estudio se representan de dos formas: TG (Termogravimetría), que representa la pérdida de masa del material a analizar en función de la temperatura, y DTG, la cual consiste en representar la derivada de la TG, es decir, la tasa de variación de masa en función de la temperatura. En la Fig. 4.7 se representa los resultados de TG de los adsorbentes ensayados, y en la Tabla 4.4 se representa la pérdida de masa total de cada material estudiado al final del programa de temperaturas.

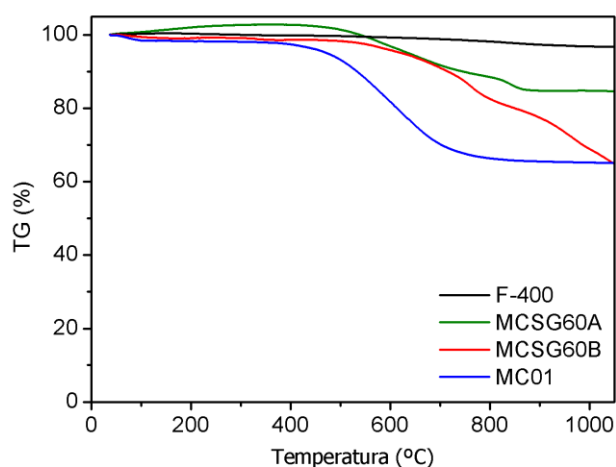


Fig. 4.7: TG del carbón comercial y sintetizados. Programa de temperatura: desde 35 a 1050°C a 10°C/min, corriente de He a un caudal volumétrico de 50 mL/min.

Tabla 4.4: pérdida de masa de cada adsorbente.

Adsorbente	Pérdida de masa total (%)
F-400	3
MCSG60-A	15
MCSG60-B	35
MCO1	35

Basándose en la pérdida de masa de cada adsorbente, se puede concluir que el carbón comercial F-400 es el que presenta una mayor estabilidad térmica. La estabilidad térmica de estos materiales es inversamente proporcional a la presencia de grupos oxigenados en su superficie, puesto que estos grupos se degradan con la temperatura (Fanning y Vannice

1993). Por tanto, la mayor pérdida de masa de los materiales sintetizados se debe a las concentraciones altas de grupos oxigenados en su superficie (MCSG60B \approx MCO1 MCSG60A > F-400), lo cual coincide con el análisis FT-IR. De aquí se puede deducir que, el empleo de una relación sacarosa/gel de sílice de 1 (la cual se aplica para los carbones MCSG60B y MCO1), es más apropiada que otras más altas a la hora de activar el carbón, ya que una menor proporción de sacarosa/gel de sílice causa la formación de poros más grandes que favorecen el paso del O₂ dentro de la partícula durante la activación, lo que permite que una mayor cantidad de grupos oxigenados se formen en su superficie. En la Fig. 4.8 se representa la -DTG del carbón comercial y mesoporosos sintetizados.

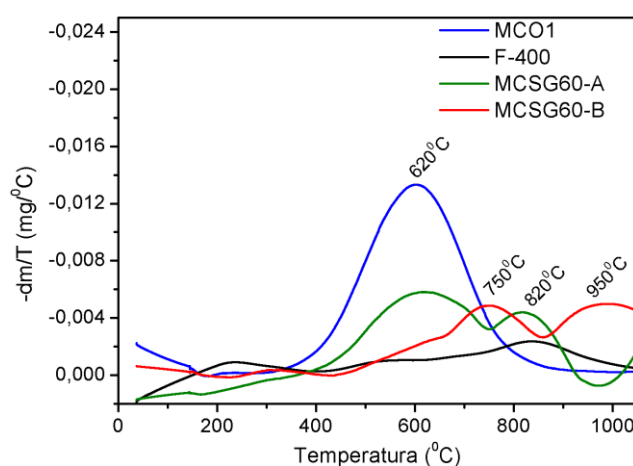


Fig. 4.8: -DTG de del carbón comercial y mesoporosos sintetizados.

Como se puede observar en la Fig. 4.8, los picos a temperaturas inferiores a 400°C son muy pequeños. Esto indica que estos materiales apenas tienen humedad. El adsorbente MCO1 presenta una banda ancha y aguda entre 500 y 750 °C, con un máximo a 620 °C; esto es debido a la presencia de grupos fenólicos y carboxílicos. El material MCSG60-B muestra dos pérdidas de peso marcadas alrededor de 750 y 1.000 °C asignadas a la descomposición quinonas; a su vez aparece un pico alrededor de 750 °C debido a la descomposición de los grupos fenólicos (Fanning y Vannice 1993; Pradhan y Sandle 1999). El carbón MCSG60-A presenta pérdidas de peso en los intervalos de 500-750 °C y 650-950 °C debido a la descomposición de los grupos fenólicos y carbonilo (aldehidos y cetonas), respectivamente. Respecto al carbón comercial F-400, dispone de

picos menos intensos, lo cual es indicativo de que tiene menos grupos oxigenados que el resto de adsorbentes, encajando con los resultados obtenidos en el potencial Z y en el FT-IR.

En la Tabla 4.5 se representa de forma esquemática los grupos mayoritarios en cada uno de los adsorbentes estudiados, junto con la estimación cuantitativa de la presencia de los mismos. Esta estimación corresponde con la pérdida de masa correspondiente con la descomposición del grupo a la temperatura correspondiente según bibliografía.

Tabla 4.5: grupos mayoritarios en cada adsorbente

Adsorbente	Grupos mayoritarios	% del peso del adsorbente	Bandas FT-IR (cm ⁻¹)
F-400	Quinonas	3	1720, 1560 y 2900
MCSG60-A	Fenoles	10	1100, 2360, 2900 y 3400
	Aldehidos y cetonas	5	1560, 1720 y 2900
MCSG60-B	Fenoles	19	1100, 2360, 2900 y 3400
	Quinonas	16	1720, 1560 y 2900
MCO1	Fenoles	35	1100, 2360, 2900 y 3400

El carbón comercial F-400 no solo presenta una menor cantidad de grupos oxigenados, sino que a su vez, la mayoría de los grupos en su superficie son quinonas. En cambio los carbones mesoporosos tienen mayor presencia de grupos tanto en cantidad como en variedad. Los carbones MCSG60-A, MCSG60-B y MCO1 presentan una gran mayoría de grupos fenólicos, junto con otros grupos oxigenados, principalmente aldehidos y etonas en el caso de MCSG60-A y quinonas en el caso del MCSG60-B.

Respecto a estos grupos mayoritarios en los adsorbentes ensayados, tienen diferencias en sus propiedades. En la Fig. 4.9 se representa la estructura química de estos grupos oxigenados.

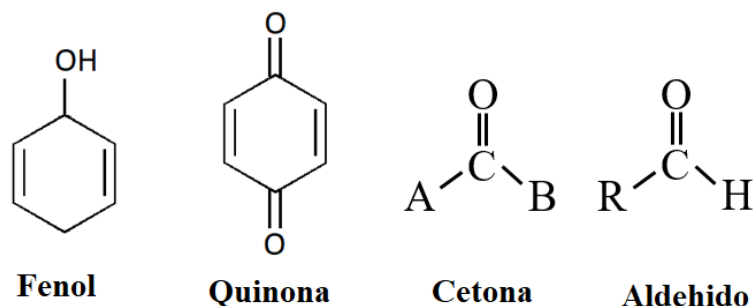


Fig 4.9: Estructura química de los grupos oxigenados predominantes de los adsorbentes usados.

En primer lugar, cabe destacar que el fenol, se trata de un alcohol con un anillo bencénico y un grupo hidroxilo (-OH). El oxígeno de este grupo es muy electronegativo en comparación con el carbono y el hidrógeno presente en la estructura química de este compuesto, es decir, tiene una gran tendencia a captar electrones, y por lo tanto la densidad electrónica del grupo fenólico se concentra en torno a este átomo de oxígeno. A su vez el anillo aromático aporta una deslocalización de los electrones entorno a él, formando una nube electrónica en forma de enlaces tipo π . Todo ello le confiere una densidad electrónica elevada, pudiendo interactuar con especies cargadas positivamente. Las quinonas son compuestos aromáticos oxigenados que también aportan deslocalización de los electrones en la estructura del grupo por la misma causa que los grupos fenólicos, es decir, debido a que tienen anillo bencénico y átomos de oxígeno con elevada tendencia a captar los electrones del enlace. En cambio, el grupo quinona es más simétrico que el fenólico, lo que distribuye más la densidad electrónica en la estructura de este compuesto. Los fenoles y las quinonas también se diferencian en que las quinonas tienen dobles enlaces de C=O (grupo carbonilo) en su estructura, lo que favorece también la densidad de carga negativa en este grupo y, por lo tanto, puede interactuar con cationes, atrayéndolos electrostáticamente. En cuanto a los grupos aldehído y cetona, se tratan de un grupo carbonilo (C=O), asociado a una cadena carbonatada en el caso del aldehído, y en el caso de las cetonas, este está unido a dos cadenas. El un doble enlace del grupo carbonilo (C=O), no está asociado a un anillo bencénico como el fenol y las quinonas, por lo que no tiene tanta elevada densidad electrónica, lo que le confiere de una menor densidad de carga negativa. Este doble enlace C=O ofrece densidad de carga negativa entorno al átomo de O, el cual es más electronegativo que el átomo de C, atrayendo los

electrones del enlace. Por lo consiguiente, también aporta densidad de carga negativa a la superficie del sólido.

El fenol se comporta como un ácido en disolución, disociándose y liberando protones, ya que tiene un pK_a de 9,95. En cambio las quinonas, los aldehídos y las cetonas no acidifican el medio, ya que no pueden liberar protones al medio. El parámetro pK_a se define por la ecuación 4.1.

$$pK_a = -\log K_a \quad (4.1)$$

Donde K_a es la constante de disociación ácida del compuesto, y el parámetro pK_a aporta una idea de la acidez del grupo, ya que representa la tendencia que tiene el mismo a disociarse en disolución acuosa. De modo que una menor pK_a implica una mayor mayor acidez.

4.2. ESTUDIOS EN DISCONTINUO

Los estudios en “batch” o discontinuo son el primer paso para conocer la cinética de adsorción de los adsorbentes empleados. A su vez, estos estudios permiten analizar la influencia de los diferentes parámetros del medio, y así conocer el mecanismo y las etapas que controlan el proceso de adsorción. Los resultados de esta etapa de la experimentación se realizan antes del estudio en lecho fijo, ya que previamente es necesario conocer el proceso de adsorción en detalle. Adicionalmente, no sólo se estudia el proceso de adsorción del metal en sí, sino también la posibilidad de su recuperación, al tratarse de metales estratégicos de elevado valor añadido (Hassanien et al. 2017).

En primer lugar, se evalúan las capacidades de adsorción de los diferentes adsorbentes sintetizados en sistemas monometálicos de Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} . Una vez se estudia esto, se procede a evaluar la capacidad de adsorción y pre-concentración de cada uno de los metales estudiados. Finalmente, se realiza una simulación de agua real del proceso Bayer, para conocer el comportamiento de los adsorbentes a la hora de adsorber Ga^{3+} en una simulación de agua real. Finalmente, y antes de utilizarlo en un lecho fijo, se procede a la aglomeración del mejor de los adsorbentes y se realizan ensayos de adsorción-desorción sucesivos y así conocer a la estabilidad del adsorbente aglomerado. La aglomeración se

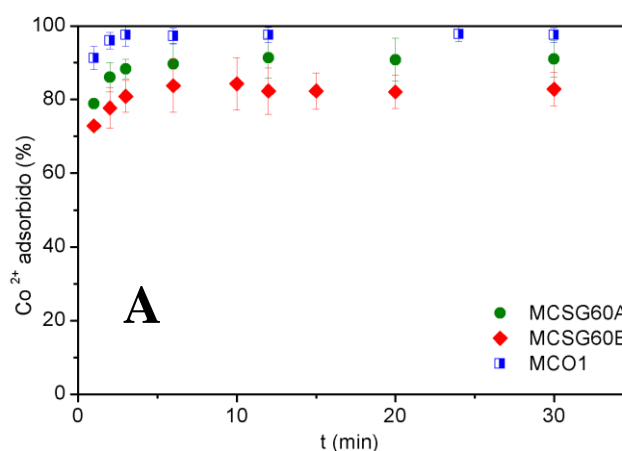
lleva a cabo para la correcta implantación de este adsorbente en la operación en lecho fijo, ya que de este modo se evitaría la formación de tapones y canales preferenciales.

4.2.1. ADSORCIÓN DE IONES DIVALENTES: COBALTO

En el estudio de la adsorción de cobalto en discontinuo se utilizan como adsorbentes tanto el carbón comercial (F-400), como los demás carbones mesoporosos sintetizados en el laboratorio (MCSG60-A, MCSG60-B y MCO1). Durante todos los ensayos se mantiene el pH por debajo de 7,5-8,0, para así garantizar la estabilidad del ion en disolución acuosa, ya que por encima de ese pH el cobalto precipita, como se muestra en el diagrama de especiación del cobalto (Fig. 2.3 del apartado 2, “Introducción”, de este trabajo). Cabe destacar que cada punto de la cinética se toma por triplicado, para calcular una aproximación del intervalo de confianza de cada punto, a partir de la *t* de Student al 95 %.

4.2.1.1. Estudio cinético de adsorción de cobalto.

En este estudio se comparan las cinéticas de adsorción de cobalto en disolución acuosa empleando diferentes adsorbentes, con el objetivo de optimizar el tiempo de operación, el cual es un parámetro muy importante para llevar para la implantación del proceso de adsorción a escala industrial. Los estudios cinéticos se representan en la Fig. 4.10. En la misma se separan la cinética de los materiales mesoporosos respecto a la del carbón comercial, debido a la diferencia de tiempos de equilibrio, puesto que de esta manera se puede apreciar mejor forma de la curva.



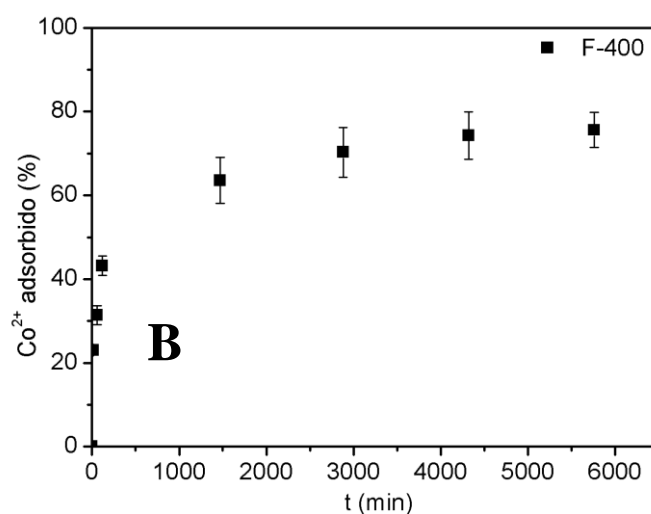


Fig. 4.10 Estudio cinético de adsorción de Co²⁺ con materiales carbonosos. A) Comparativa entre carbones mesoporosos. B) Cinética de adsorción de cobalto empleando carbón F-400. Condiciones: [Co²⁺]=20 mg/L, T=25°C, pH_{inicial}=6, dosis de adsorbente= 12,5 g/L, tamaño de partícula<0,2 mm.

La adsorción de cobalto es más eficiente y rápida en los carbones mesoporosos activados que en el carbono comercial F-400. Los carbones mesoporosos muestran una eliminación de cobalto entre 80-95 % en menos de 15 minutos, momento en el que se alcanza el equilibrio, mientras que el carbón comercial F-400 necesita cuatro días para alcanzar el equilibrio, en el cual consigue una eliminación en torno al 75 % de la cantidad inicial de cobalto. Entre los carbones mesoporosos sintetizados se muestran diferencias en la eliminación de cobalto. Es destacable que el carbón MCO1 es el que alcanza la máxima eliminación del cobalto en disolución, concretamente el 97 %. Las capacidades de adsorción en el equilibrio fueron $1,20 \pm 0,05$; $1,4 \pm 0,07$; $1,5 \pm 0,07$ y $1,6 \pm 0,03$ mg/g para F-400, MCSG60-B, MCSG60-A y MCO1, respectivamente. Por lo tanto, los carbones mesoporosos sintetizados proporcionan una mejor capacidad de adsorción de cobalto que el carbón comercial F-400. El carbón MCO1 es el que presenta mejores propiedades como adsorbente de este metal, en comparación con el resto de adsorbentes ensayados.

La gran diferencia en la velocidad de adsorción se debe principalmente a las diferentes porosidades y propiedades texturales de los materiales, tal como se observa en el análisis BET de la isoterma adsorción-desorción de N₂ (Ver 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”), ya que esto está asociado a procesos difusionales dentro de la partícula. El tamaño del ion hidratado, en comparación con el tamaño de poro del adsorbente,

determina qué iones serán capaces de atravesar los poros y llegar a los centros activos del material. En este sentido, la distribución del tamaño de poro de los materiales MCSGG60-A, MCSG60-B y MCO1, las cuales se encuentran en el rango de los mesoporosos (20-500 Å), es claramente mayor que el tamaño de la esfera de solvatación de cobalto, con un diámetro de 8,46 Å para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Pavel et al. 2005). Sin embargo, la distribución del tamaño de poro del carbón activado F-400 está en el rango de los microporos (por debajo de 20 Å), concretamente su diámetro de poro promedio es de 16 Å, como se observa en su caracterización. Este tamaño no sería suficiente para asegurar la entrada libre y sin impedimento estérico del cobalto hidratado, lo que dificulta el acceso a los centros activos, siendo necesarios tiempos más largos para alcanzar el equilibrio.

Por otro lado, la alta capacidad de adsorción en el equilibrio de los carbones mesoporosos se debe a la alta densidad de carga negativa de su superficie como consecuencia de la presencia de grupos oxigenados (principalmente grupos fenólicos, quinonas y carbonilos), tal como se observa en el análisis FTIR, potencial Z y estudio termogravimétrico (Comentados previamente en el apartado 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”). El hecho de que MCSG60-A y MCSG60-B tengan capacidades de adsorción de cobalto semejantes, se debe a una situación de compromiso entre la superficie específica y la cantidad de grupos oxigenados en superficie. A pesar de que MCSG60-A dispone de una superficie mesoporosa y macroporosa mayor (750 m²/g), en comparación con MCSG60-B (560 m²/g), este último material tiene más cantidad de grupos oxigenados ya que en su estructura estos suponen el 35 % de su masa total, mientras que en el caso del MCSG60A, sólo suponen el 15 %, cómo se puede apreciar en el capítulo 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”. Finalmente, el carbón mesoporoso MCO1 presenta mayores capacidades de adsorción que el resto de carbones sintetizados, lo cual se debe a que los grupos fenólicos, mayoritarios en la superficie de este carbón, presenten una mayor afinidad hacia el Co^{2+} que los grupos quinona y carbonilo presente de manera mayoritaria en el resto de adsorbentes ensayados, como se detalla en el apartado 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”. Esto es debido a la mayor densidad de carga negativa que aporta los grupos fenólicos comparándolos con los grupos quinona y carbonilo, debido al carácter ácido del fenol ($\text{pK}_a=9,95$) y la deslocalización electrónica que aporta el anillo bencénico.

Una vez conocida la cinética de adsorción es preciso ajustar a modelos cinéticos y difusionales para conocer en detalle cómo tiene lugar el fenómeno de adsorción de cobalto en estos materiales.

- **Ajuste a modelos cinéticos**

Con el fin de analizar la etapa de reacción del proceso de adsorción de cobalto sobre estos materiales carbonosos, los datos cinéticos de adsorción se ajustaron a los modelos cinéticos de Pseudo-segundo orden y Elovich, cuyas expresiones matemáticas están descritas en el apartado 5.1. “*Cinética de adsorción*” de la introducción de este trabajo, y las cuales se vuelven a mostrar en las ecuaciones 4.2 y 4.3.

- ***Pseudo-segundo orden***

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

En esta ecuación, q_e y q (mg/g) son las capacidades de adsorción en equilibrio y a tiempo t (min), respectivamente, y K_2 (g/mg·min) es la constante de velocidad de adsorción de Pseudo-segundo orden.

- ***Modelo de Elovich***

$$q = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(v_0 \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln t \quad (4.3)$$

Donde q (mg/g) es la capacidad de adsorción a tiempo t (min), v_0 (g/mg·min) es la tasa de adsorción inicial, y β (g/mg) es un parámetro que está relacionado con la cobertura de superficie y la energía de activación.

El modelo cinético de Pseudo-segundo orden únicamente contempla la etapa de reacción del fenómeno de adsorción, sin considerar la resistencia a la transferencia de materia durante el proceso global. Por otro lado, el modelo Elovich se emplea con éxito para describir la cinética de adsorción en superficies sólidas energéticamente heterogéneas, en las que hay una elevada diversidad en la composición química de su superficie (Yakout y Elsherif 2010). Por ello, el modelo de Elovich es adecuado para modelar la adsorción sobre carbones mesoporosos, ya que su superficie es química y energéticamente heterogénea y compleja. En la Tabla 4.6, se representan los parámetros

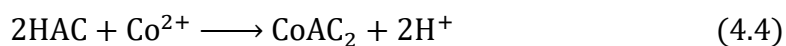
y ajustes de cada uno de los adsorbentes para la adsorción de cobalto, junto con el valor de R^2 para conocer la bondad del ajuste.

Tabla 4.6 Parámetros cinéticos de adsorción de Co^{2+} con diferentes materiales carbonosos.

Adsorbente	Pseudo-segundo orden			Elovich		
	q_e $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_2 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	v_0 $\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$	β $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2
F-400	1,15	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,29	3,2	0,95
MCSG60-A	1,59	1,48	0,99	$7,59 \cdot 10^4$	10,6	0,55
MCSG60-B	1,47	3,72	0,99	$4,58 \cdot 10^{13}$	25,2	0,22
MCO1	1,57	4,40	0,99	-	185,2	0,05

En primer lugar, como se puede observar, el carbón comercial F-400 ofrece constantes cinéticas mucho menores que las que ofrecen los carbones mesoporosos, hasta 3 órdenes de magnitud inferiores. Esto es consecuencia de que el proceso de adsorción en el carbón comercial es más lento, como consecuencia de su pequeño diámetro de poro promedio (16 Å) y su elevada microporosidad. A su vez, esto es coherente con la elevada diferencia de tiempos de equilibrio entre los carbones mesoporosos sintetizados y el carbón comercial.

El modelo cinético que mejor simula los resultados de todos los carbones ensayados, es el modelo de Pseudo-segundo orden. Por lo tanto, este proceso puede representarse como una relación estequiométrica (Qiu et al. 2009):



Donde dos grupos oxigenados (AC^-) en la superficie del carbón activado interactúan con el Co^{2+} en la disolución.

Por otra parte, tal y como se puede observar en la Tabla 4.6, mientras que los modelos de Pseudo-segundo orden y Elovich muestran un buen ajuste para la adsorción de Co^{2+} en F-400, consecuencia de la heterogeneidad de la superficie del F-400, los datos correspondientes a los carbones mesoporosos sintetizados se ajustan peor al modelo de

Elovich, debido a la menor diversidad química en su superficie que el carbón comercial. Esto es coherente con los resultados de los análisis FT-IR y termogravimétrico, que muestran que los carbones mesoporosos tienen principalmente grupos fenólicos mientras que el material F-400 presenta una mayor variedad de grupos oxigenados en su superficie.

Considerando que el modelo de Pseudo-segundo orden ajusta correctamente en todos los casos, se pueden estimar a través de la constante del proceso K_2 , el tiempo en el que tarda en alcanzar el 50% de la capacidad máxima $t_{1/2}$ (min) (Ecuación 4.5), la velocidad inicial de retención h (mg/g.min) (Ecuación 4.6), que se podría considerar la constante cinética en el momento inicial, y la constante de difusión global \bar{D} (cm²/min) (Ecuación 4.7) (Ho 2006).

$$t_{1/2} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e} \quad (4.5)$$

$$h = K_2 \cdot q_e^2 \quad (4.6)$$

$$\bar{D} = 0,030 \cdot \frac{R^2}{t_{1/2}} \quad (4.7)$$

Donde, q_e (mg/g) es la capacidad en equilibrio y R (cm) es el radio de las partículas asumiendo que estas son esféricas. Los ensayos de las cinéticas de adsorción se realizan con partículas cuyo radio es aproximadamente 0,1 mm. En la Tabla 4.7 se representa los resultados obtenidos en el cálculo de estos parámetros.

Tabla 4.7 resultados de parámetros difusionales para ensayos de adsorción de Co²⁺ en materiales carbonosos.

Adsorbente	$t_{1/2}$ (min)	h (mg/g.min)	$\bar{D} \cdot 10^3$ (cm ² /min)
F-400	108,70	0,01	0,27
MCSG60-A	0,42	3,74	0,71
MCSG60-B	0,18	8,04	1,64
MCO1	0,14	10,85	2,07

Como se puede observar, existen grandes diferencias en estos parámetros: el carbón F-400 tiene elevado $t_{1/2}$ y bajos valores de \bar{D} y h , en comparación con los materiales sintetizados en el laboratorio. Esto es consecuencia de la diferencia en sus propiedades

estructurales, ya que el F-400 es muy microporoso, ofreciendo resistencia al transporte de materia en su interior y, como consecuencia, la constante de difusión global del proceso, \bar{D} y la velocidad inicial de retención h adquieren valores bajos.

Comparando los diferentes carbones mesoporosos sintetizados, aquellos sintetizados con menor proporción de sacarosa, es decir menor impregnación (MCO1 y MCSG60-B), ofrecen valores de \bar{D} y h elevados, llegando incluso a ser un 65 % superiores a los valores del carbón sintetizado con mejor impregnación (MCSG60-A), esto es debido a que los adsorbentes MCO1 y MCSG60-B tienen un mayor diámetro de poro promedio que el adsorbente MCSG60-A, siendo de 270, 150 y 60 Å, para MCO1, MCSG60-B y MCSG60-A, respectivamente. Este hecho es debido a el colapso de los poros durante el proceso de síntesis, como causa de una menor relación sacarosa/gel de sílice, formándose poros de mayor tamaño (Fuertes y Nevskiaia 2003), tal y como se observa en el apartado de caracterización de adsorbentes.

- **Ajuste a modelos difusionales**

Estos modelos describen la evolución general del proceso de adsorción, la cual no sólo está determinada por la etapa de reacción sino también por la difusión de materia externa e interna (Jarvie et al. 2005). En cambio, los modelos cinéticos expuestos con anterioridad sólo tienen en cuenta la etapa de reacción de adsorción, sin considerar los fenómenos de transporte. Los modelos difusionales que se han utilizado son el de Bangham y de Weber y Norris (Ecuaciones 2.6, 2.7 y 2.8 de la introducción).

- **Modelo de Bangham**

El modelo de Bangham permite conocer si la adsorción está controlada por difusión dentro del poro (Yakout y Elsherif 2010). Su expresión matemática es la siguiente:

$$\log \log \left(\frac{C_0}{C_0 - q \cdot m} \right) = \log \left(\frac{K_0 \cdot m}{2,303 \cdot V} \right) + \alpha \cdot \log t \quad (4.8)$$

Donde, K_0 (L·mL/g), α y β son parámetros de ajuste de la ecuación, m (g/L) la dosis de adsorbente en la disolución, t (min) es el tiempo de adsorción, q (mg/g) es la capacidad

de adsorción a un tiempo determinado, C_0 (mg/L) es la concentración de adsorbato en la fase acuosa antes de la adsorción y V (L) el volumen de la fase acuosa.

En la Fig. 4.11 se muestra el ajuste gráfico de cada uno de los materiales a este modelo. En la Tabla 4.8 se muestra el coeficiente de regresión lineal (R^2) de cada uno de los adsorbentes.

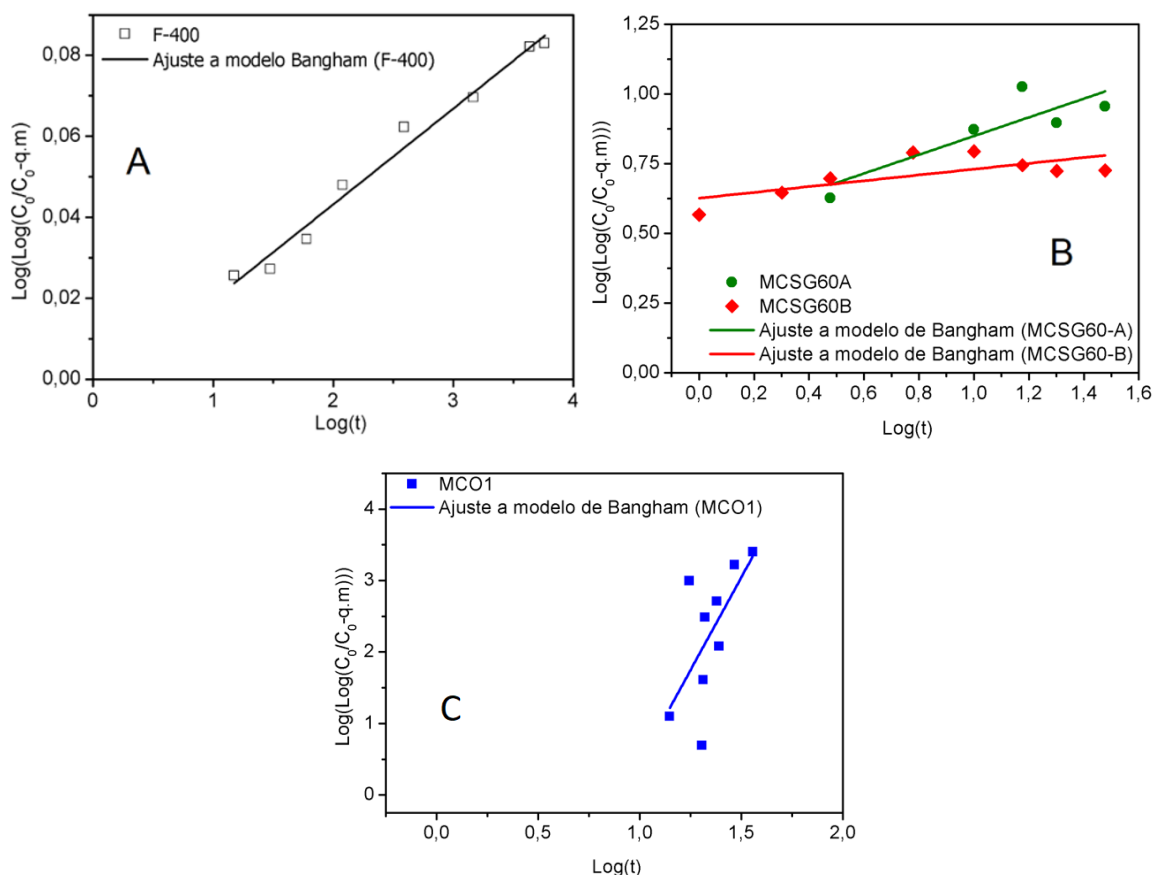


Fig. 4.11 Ajustes al modelo de Bangham. A) carbón comercial F-400. B) carbones mesoporosos (MMSG60A, MMSG60B) y C) carbón mesoporoso MCO1.

Tabla 4.8 R^2 de cada uno de los adsorbentes al ajuste del modelo de Bangham.

Adsorbente	R^2 (Modelo de Bangham)
F-400	0,96
MMSG60-A	0,50

MCSG60-B	0,18
MCO1	0,12

El modelo Bangham ajusta adecuadamente los datos experimentales F-400, lo que indica que la difusión interna es la etapa limitante en la adsorción de cobalto en este material. Esto es debido a las propiedades texturales del carbón F-400, ya que como se muestra en el apartado 4.1. " *Caracterización de adsorbentes* ", el diámetro de poro promedio de este material (12 Å), dificulta la entrada de los iones de cobalto hidratado los cuales son de un tamaño de 8,46 Å (Pavel et al. 2005) . Sin embargo, para los carbones mesoporosos sintetizados los resultados experimentales no ajustan a este modelo. Esto indica que, debido a su carácter mesoporoso, la difusión de materia dentro de la partícula no es la etapa limitante (Yakout y Elsherif 2010), puesto que tienen poros mucho más amplios que garantizan la entrada de los iones cobalto al interior del adsorbente, siendo los diámetros de poro promedio de 60, 150 y 270 Å para los carbones mesoporosos MCSG60-A, MCSG60-B y MCO1, respectivamente.

○ Modelo de Weber y Norris

Los modelos difusionales como el modelo de Weber y Norris, evalúan tanto la difusión de materia intrapartícula (interna) como la difusión externa (Weber y Morris 1963). Este modelo se representa en la ecuación 4.9. El coeficiente de difusión intrapartícula se estima siguiendo la ecuación 4.10 (Yakout y Elsherif 2010).

$$q = k_i \cdot t^{1/2} + C \quad (4.9)$$

$$D = \frac{k_i^2 \cdot R^2 \cdot \pi}{36 \cdot q_e^2} \quad (4.10)$$

C es la intersección con el eje de ordenadas, K_i (mg/g·min^{1/2}) es la constante de velocidad de difusión intrapartícula, q_e y q (mg/g) son la capacidad de adsorción en equilibrio y en el tiempo t (min), respectivamente, y D (cm²/min) es el coeficiente de difusión dentro de la partícula. En la Fig. 4.12 se representa de forma gráfica el ajuste a este modelo empleando el carbón comercial y los mesoporosos sintetizados en el laboratorio.

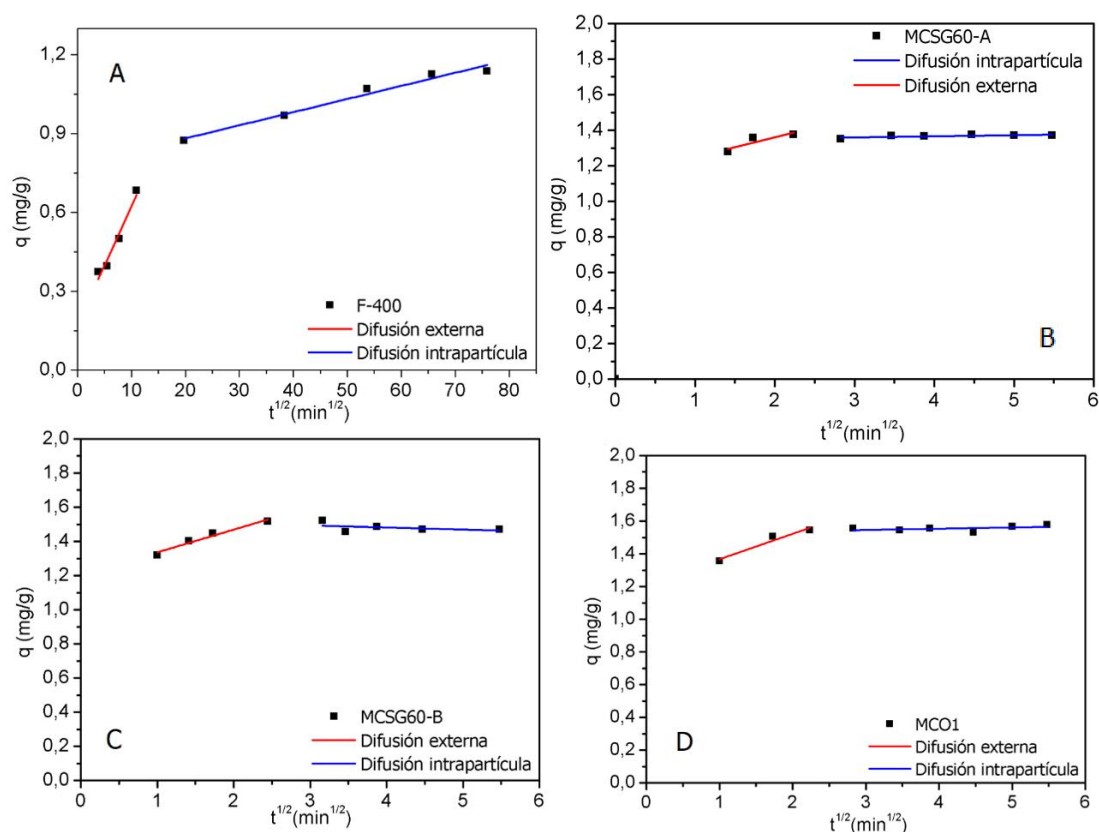


Fig. 4.12 ajuste al modelo de Weber y Norris para cada adsorbente. A) F-400, B) MCSG60-A, C) MCSG60-B y D) MCO1.

De acuerdo al modelo de Webber y Morris, la representación gráfica de la capacidad frente a la raíz cuadrada del tiempo, debe ser lineal si la difusión intrapartícula controla el proceso de adsorción; además, si esta línea atraviesa el origen de coordenadas, la difusión intrapartícula es la etapa limitante.

Aunque la representación es lineal, el ajuste de los datos experimentales de los materiales mesoporosos sintetizados al modelo no pasa por el origen de ordenadas; esto es indicativo de que la difusión intrapartícula no es la etapa limitante del proceso de adsorción. En cambio, el ajuste de los resultados experimentales en el caso del carbón comercial F-400 sí atraviesa el origen de ordenadas, lo que es indicativo de que la difusión de materia dentro del sólido es la etapa limitante del proceso de adsorción (Weber y Morris 1963).

4.2.1.2. *Isotermas de adsorción de cobalto*

Para conocer el mecanismo de adsorción de cobalto en los materiales carbonosos ensayados, se procede a realizar el estudio de las isotermas de equilibrio de adsorción. Para ello se realizan ensayos de adsorción a concentraciones mayores que la que se emplea en el estudio cinético de cobalto (20 mg/L). Los resultados se muestran en la Fig. 4.13.

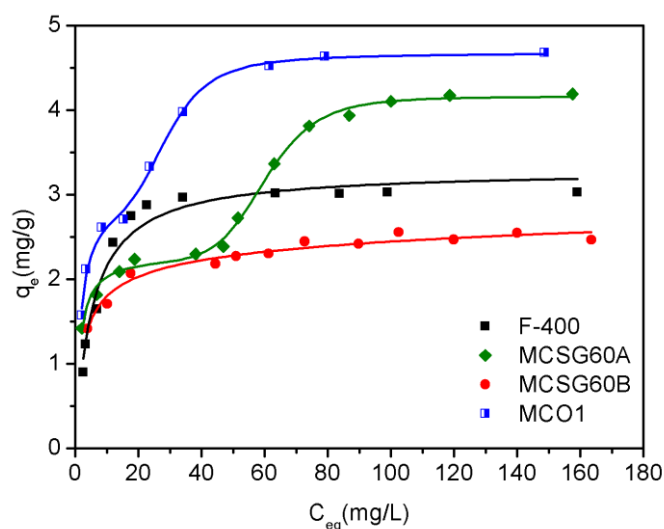


Fig. 4.13 Isotermas de adsorción de cobalto usando carbones activos mesoporosos sintetizados y carbón comercial F-400. Condiciones: $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}}=6$, dosis de adsorbente= 12,5 g/L, tamaño de partícula <0,2 mm.

Según la clasificación de Giles para isotermas de adsorción en fase líquida, el carbón F-400 presenta una isoterma de adsorción de tipo L-2 (Giles et al. 1960). Como se observa en la Fig 4.13, la capacidad de adsorción alcanza un valor máximo de 3,0 mg/g, en una distribución en monocapa del adsorbato, cuyos iones se reparten uniformemente sobre la superficie del adsorbente. Más allá de una concentración de equilibrio de 34 mg/L, la capacidad de adsorción de cobalto es claramente constante, ya que su capacidad cambia menos que el intervalo de confianza de los puntos de equilibrio de la cinética, es decir, varía menos de un 4 %, como se puede apreciar en la Fig. 4.10.

En el caso del carbón MCSG60-B, la isoterma de adsorción podría describirse como una isoterma de adsorción de tipo L-2, donde el Co^{2+} se distribuye en su superficie

homogéneamente en monocapa y sin que exista ninguna interacción entre los iones adsorbidos en la superficie del adsorbente (Giles et al. 1960). Sin embargo, en este caso la capacidad de adsorción aumenta continuamente para concentraciones de equilibrio entre 44 ($q=2,1$ mg/g) y 160 mg/L ($q=2,5$ mg/g). Este hecho indica que el carbón MCSG60-B no llega a completar del todo la monocapa, como se verá con más detalle al aplicar los modelos matemáticos apropiados. Por otro lado, el carbón MCSG60-A muestra una isoterma de adsorción de tipo H-4 con disposición en multicapa, lo cual es indicativo de la alta afinidad del adsorbente hacia el adsorbato. Este tipo de isoterma es típica en los procesos de adsorción de moléculas grandes, tales como tintes o enzimas, con iones que se intercambian fácilmente con otros de afinidad mucho menor por la superficie adsorbente, promoviendo una segunda etapa de adsorción (Hinz 2001). La isoterma de adsorción de cobalto usando MCSG60-A muestra una primera meseta con una capacidad de adsorción en equilibrio de alrededor de 2,4 mg/g, entre 20 y 40 mg/L de concentración de equilibrio, similar a la isoterma de adsorción en MCSG60-B. A continuación, aparece una segunda meseta que alcanza la capacidad de adsorción en equilibrio más alta, 4,1 mg/g, entre 100 y 160 mg/L de concentración en equilibrio. Esta segunda meseta puede originarse como consecuencia de la reordenación de los iones de cobalto adsorbidos en la superficie del adsorbente, puesto que esto permitiría que el cobalto pudiera interactuar con más centros activos, como causa de esta nueva disposición. El material MCSG60-A presenta este mecanismo de adsorción debido a la presencia de grupos fenólicos en su superficie, como se muestra en los ensayos termogravimétricos (Fig. 4.8 y Tabla 4.5), ésta es la clave de la alta capacidad de adsorción de Co^{2+} , ya que los grupos fenólicos tienen una alta afinidad a atraer los iones de cobalto, favoreciendo la reordenación de los mismos en la superficie del adsorbente. Ésta atracción de los grupos fenólicos en comparación con el resto de grupos oxigenados presentes en los carbones sintetizados en estos ensayos (quinonas y carbonilos), se debe a que aportan una mayor densidad de carga negativa, debido al electrón deslocalizado del anillo bencénico y el carácter ácido del grupo fenólico ($\text{pK}_a=9,95$). Finalmente, el adsorbente MCO1, no sólo presenta una isoterma tipo H-4 de alta afinidad semejante a la del MCSG60-A, sino que también tiene capacidades máximas superiores al resto (4,7 mg/g), lo cual es indicativo de que los grupos fenólicos son la causa de la elevada afinidad de adsorción de Co^{2+} , ya que el carbón MCO1 tiene un 25 % más de estos grupos que el adsorbente MCSG60-A. Esta semejanza en sus isotermas, se traduce en una reordenación

de los iones de cobalto sobre la superficie del adsorbente, como consecuencia de la elevada afinidad que presenta su química superficial a la adsorción de esta especie.

Comparando la capacidad de adsorción de cobalto de MCSG60-A y MCSG60-B se puede concluir que la capacidad de adsorción depende fundamentalmente de la superficie específica y la densidad de carga negativa del adsorbente. A pesar de que el carbón MCSG60-B tiene una mayor presencia de grupos oxigenados (Tabla 4.5) que el carbón MCSG60-A, este último tiene una superficie específica un 22 % mayor que el MCSG60-B, lo que se traduce en un aumento de la capacidad del 24 %. La adsorción de cobalto en F-400 se ve claramente favorecida comparándolo con MCSG60-B debido a su gran superficie específica, principalmente microporosa, considerando los resultados de su caracterización estructural, expuestos en el apartado 4.1 “*Caracterización de adsorbentes*” de este trabajo. También se puede apreciar que, cuando la concentración de equilibrio se encuentra entre 10 y 54 mg/g, la capacidad de adsorción del carbón F-400 es mayor que la del MCSG60-A, debido a que el carbón F-400 a pesar de tener menos grupos oxigenados en su superficie, presenta una superficie específica 23 % mayor que la del MCSG60A, como se expone en el capítulo 4.1 “*Caracterización de adsorbentes*”. En cambio, a priori, el carbón MCSG60-A tendría mejores capacidades de adsorción que el F-400 en aguas reales, ya que cabe considerar que, como se representa en la Tabla 2.2. la concentración de cobalto en las aguas procedentes de minas de zinc es de 870 mg/L (Roosen et al. 2017b). Los ensayos de adsorción se realizan con una concentración de 20 mg/L, debido al método analítico (absorción atómica), ya que trabajar a concentraciones de 870 mg/L implicaría aplicar factores de dilución elevados que aumentarían considerablemente el error experimental. En los ensayos se considera equilibrio de adsorción cuando la capacidad de adsorción del adsorbente varía menos que intervalo de confianza (Ver Fig. 4.10). De este modo, el carbón F-400 alcanza el equilibrio a los 4 días y en los carbones mesoporosos sintetizados en 15 minutos.

Según Giles et al. (1960), los modelos adecuados para una isoterma L-2 son: Langmuir (1917), Tóth (1994), Sips (1950) y Redlich y Peterson (1959). Por otro lado, los modelos de Doble Langmuir y Freundlich pueden describir una isoterma H-4. El modelo de Freundlich, a pesar de que matemáticamente no sea apropiado para multicapa,

se usa para el ajuste a isothermas tipo H-4 (Hinz 2001). Dichos modelos se detallan a continuación:

- **Langmuir:** asume que la adsorción tiene lugar en monocapa, que la superficie del adsorbente es energéticamente homogénea, y que las moléculas se adsorben en centros bien definidos. Se representa en la ecuación 4.11.

$$q_e = \frac{q_{sat} \cdot b_L \cdot C_e}{1 + b_L \cdot C_e} \quad (4.11)$$

Donde, q_e (mg/g) y q_{sat} (mg/g) son la capacidad de equilibrio y la capacidad máxima de adsorción en la monocapa, respectivamente, y b_L (L/mg) una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (Langmuir 1917).

- **Freundlich:** se trata de un modelo empírico que se puede aplicar a la adsorción en multicapa, siempre que el adsorbente tenga una superficie energéticamente heterogénea. La representación matemática del modelo se encuentra en la ecuación 4.12.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (4.12)$$

En este modelo, q_e (mg/g) es la capacidad de equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración del adsorbato en el equilibrio, y K_F (L/mg) y n_F son parámetros característicos del modelo. El valor $1/n_F$ es una constante empírica asignada que depende de la fuerza del proceso de adsorción y la heterogeneidad de la superficie (Freundlich 1906).

- **Sips:** es una ampliación del modelo de Freundlich puesto que establece un límite finito para la adsorción a concentraciones elevadas. A su vez incluye al modelo de Langmuir, ya que cuando $n_F=1$ se simplifica a dicho modelo. La ecuación 4.13 representa el modelo de Sips.

$$q_e = \frac{q_{sat} \cdot (b_S \cdot C_e)^{1/n_F}}{1 + (b_S \cdot C_e)^{1/n_F}} \quad (4.13)$$

Los parámetros b_S (L/mg) y n son constantes empíricas, q_e (mg/g) y q_{sat} (mg/g) son la capacidad de equilibrio y la capacidad máxima de adsorción respectivamente, C_e (mg/L) es la concentración del adsorbato en el equilibrio, y

n_F es un parámetro relacionado con la heterogeneidad de la superficie del adsorbente (Sips 1950).

- **Redlich-Peterson:** este modelo es más versátil que los anteriormente expuestos, porque puede ser utilizado en adsorbentes con una elevada diversidad de grupos y en adsorbentes cuya química superficial sea menos variada. El modelo de Redlich-Peterson se representa en la ecuación 4.14.

$$q_e = \frac{q_{sat} \cdot K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^g} \quad (4.14)$$

Donde, K_R y a_R son constantes empíricas (L/mg), q_e (mg/g) y q_{sat} (mg / g) son las capacidades de equilibrio y máxima de adsorción respectivamente, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbato en el equilibrio y g es un exponente adimensional con valores entre 0 y 1 (Redlich y Peterson 1959).

- **Tóth:** se puede aplicar en sistemas con superficies con química heterogénea. Este modelo describe bien sistemas de adsorción donde no se ha alcanzado la monocapa completa, y se reduce al modelo de Langmuir para $\tau=1$. La ecuación 4.15 representa el modelo.

$$q_e = \frac{K_T \cdot C_e}{(a_T + C_e^\tau)^\tau} \quad (4.15)$$

En este modelo, τ (adimensional) es un parámetro empírico, característico de la heterogeneidad del sistema, C_e (mg/L) es la concentración de adsorbato en el equilibrio, q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, y a (mg/L) y K_T (L/mg) son parámetros empíricos que asumen valores característicos en función del sistema adsorbato-adsorbente. En esta ecuación, τ es menor que 1 (Tóth 1994).

- **Doble-Langmuir:** este es un modelo empírico que propone dos regiones (capas) en las cuales la isoterma puede dividirse (Gómez et al. 2012).

$$q_e = \frac{q_{sat1} \cdot K_1 \cdot C_e}{1 + K_1 \cdot C_e} + \frac{q_{sat2} \cdot K_2 \cdot C_e}{1 + K_2 \cdot C_e} \quad (4.16)$$

$$K_2 = A \cdot C_e^B \quad (4.17)$$

Donde, q_{sat1} y q_{sat2} (mg/g) representan la capacidad máxima de adsorción para la primera y la segunda capas, respectivamente, C_e (mg / L) es la concentración de adsorbato en el equilibrio, q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción en equilibrio, y K_1 (L/mg) y K_2 (L/mg) indican la afinidad entre adsorbato y adsorbente en la primera y la segunda capa, respectivamente. Finalmente, A y B son constantes.

En la Tabla 4.9 se representan los parámetros de ajuste a los modelos correspondientes, para cada adsorbente ensayado.

Tabla 4.9 parámetros de ajuste de modelos a isotermas de adsorción.

F-400							
Langmuir		Tóth		Sips		Redlich-Peterson	
q_{sat} (mg/g)	3,29	K_T (L/mg)	3,06	q_{sat} (mg/g)	3,19	K_R (L/mg)	0,40
b_L (L/mg)	0,19	a_t (mg/L)	29,66	N	0,79	a_R (L/mg)	0,04
R^2	0,92	τ	1,63	b_s (L mg ⁻¹)	0,19	g	1,24
		R^2	0,94	R^2	0,94	R^2	0,95
MCSG60-B							
Langmuir		Tóth		Sips		Redlich-Peterson	
q_{sat} (mg/g)	2,50	K_T (L/mg)	3,28	q_{sat} (mg/g)	3,10	K_R (L/mg)	1,61
b_L (L/mg)	0,28	a_t (mg/L)	0,59	N	2,12	a_R (L/mg)	1,01
R^2	0,84	τ	0,36	b_s (L mg ⁻¹)	0,18	g	0,90
		R^2	0,93	R^2	0,92	R^2	0,93
MCSG60-A							

Double-Langmuir		Freundlich	
q_{sat1} (mg/g)	2,30	K_F (L/mg)	0,88
K_1 (L/mg)	0,74	n_F	3,15
q_{sat2} (mg/g)	1,88	R^2	0,78
A	$5 \cdot 10^{-14}$		
B	6,47		
R^2	0,99		
MCO1			
Double-Langmuir		Freundlich	
q_{sat1} (mg/g)	3,04	K_F (L/mg)	1,56
K_1 (L/mg)	0,59	n_F	4,19
q_{sat2} (mg/g)	1,65	R^2	0,86
A	$2,15 \cdot 10^{-7}$		
B	3,54		
R^2	0,99		

Los resultados experimentales de adsorción de cobalto usando F-400 como adsorbente, se ajustan adecuadamente a los modelos de Langmuir (1917), Tóth (1994) y Redlich-Peterson (1959). El modelo de Langmuir es adecuado para describir el mecanismo de adsorción en F-400 porque la isoterma describe una monocapa completa. Respecto a la isoterma de adsorción de MCSG60-B, los modelos Tóth y Redlich-Peterson serían apropiados para el tipo de isoterma descrito por este adsorbente. El modelo de Tóth indica que el Co^{2+} se adsorbe siguiendo una monocapa incompleta (Tóth 1994), mientras que el modelo de Redlich-Peterson indica que el mecanismo de adsorción no es una

monocapa ideal, por lo que la adsorción implica un mecanismo complejo entre monocapa y multicapa, lo cual es causado por la complejidad química que ofrece el adsorbente MCSG60-A, a pesar de que los grupos carbonilos y fenólicos sean mayoritarios (Hinz 2001). A pesar de que ambos modelos ajustan bien, el modelo de Redlich-Peterson es el único que dispondría de un significado físico, porque este describe una superficie compleja y desordenada en la cual predomina la presencia de grupos fenólicos y carbonílicos (Redlich y Peterson 1959), aspecto que cumple con los resultados de caracterización FT-IR y la termogravimetría de este material. Por otro lado, los datos de equilibrio del carbón MCSG60-A se ajustan a Freundlich y doble Langmuir, ya que el tipo de isoterma que describe el material es de tipo H-4, según la cual el material adsorbido se localiza en la superficie del adsorbente en forma de multicapa, característica de una alta afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. El modelo que ajusta mejor esta isoterma de adsorción es el modelo doble de Langmuir. Finalmente, el carbón MCO1, al igual que el carbón MCSG60-A se ajusta a los modelos de Freundlich y Doble Lagmuir conforme al tipo de isoterma que es (H-4) de multicapa, siendo el modelo doble de Langmuir el que mejor ajusta estos resultados experimentales.

4.2.1.3. Estudio de las condiciones de adsorción: Cobalto

Para estudiar la influencia de las condiciones de operación sobre el proceso de adsorción de Co^{2+} , se utiliza como adsorbente de referencia el carbón MCSG60-A, al tratarse de uno de los dos mejores adsorbentes de Co^{2+} de todos los adsorbentes ensayados.

- **Influencia de la dosis de adsorbente**

La Fig. 4.14 muestra la influencia de la dosis de adsorbente sobre la capacidad de adsorción de equilibrio y sobre la eliminación de cobalto. La concentración inicial de Co^{2+} se establece en 50 mg/L, valor suficientemente elevado como para observar variaciones significativas al cambiar la dosis. Todos los puntos que aparecen en la Fig. 4.14 son puntos de equilibrio; es por ello que para asegurar este estado se toman las muestras al cabo de 3 horas, a pesar de que se alcanza el equilibrio en 15 minutos. En la

Tabla 4.10 se representa la cantidad de cobalto adsorbida para cada una de las dosis de adsorbente ensayadas, junto con los valores de pH final de cada ensayo.

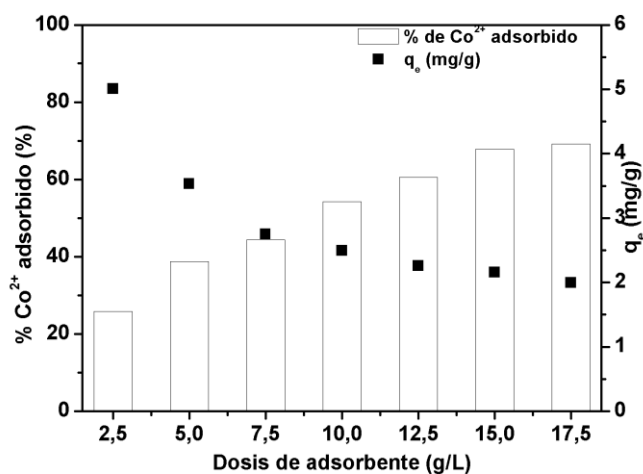


Fig. 4.14: Efecto de la dosificación adsorbente sobre la adsorción de cobalto usando MCSG60A. Condiciones: [Co²⁺] = 50 mg/L, tiempo = 1 hora, T = 25°C, tamaño de partícula = polvo, pH_{inicial} = 6, 1100 rpm.

Tabla 4.10 Masa de cobalto adsorbida para cada dosis.

Dosis (g/L)	Masa de Co ²⁺ adsorbida (mg/Ldisolución)	pH final
2,5	0,02	3,5
5,0	17,6	3,3
7,5	20,6	3,3
10,0	24,9	3,1
12,5	28,2	3,0
15,0	32,3	2,9
17,5	34,9	2,9

El porcentaje de Co²⁺ adsorbido aumenta con la dosis de adsorbente hasta un cierto valor de dosis (15,0 g/L), a partir del cual la cantidad de Co²⁺ adsorbido tiende a mantenerse constante (70 %). Se puede apreciar que el pH final es más ácido cuanto

mayor es la dosis de adsorbente, de hecho, varía de 3,5 a 2,9 cuando se cambia la dosis de adsorbente de 2,5 a 17,5 g/L. Esto es debido a que una mayor dosis de adsorbente implica una mayor cantidad de grupos fenólicos, los cuales se disocian ($pK_a = 9,95$) liberando protones. En cuanto a la capacidad de equilibrio, tiende a disminuir con la dosis de adsorbente; este hecho puede deberse a la superposición o agregación de las partículas de adsorbente, lo que conduce a una disminución en el área superficial de adsorbente disponible y un aumento de las resistencias de difusión externa. Además, los iones de metales pesados pueden inducir rápidamente la agregación/plegamiento de las partículas de adsorbente por la fuerte interacción entre los cationes en disolución y los grupos oxigenados (Peng et al. 2017). Se escoge la dosis de 12,5 g/L como la óptima, ya que a pesar de que la masa de cobalto adsorbido aumente con la dosis (como se ha visto en la Figura 4.14), el porcentaje de cobalto adsorbido se mantiene relativamente estable con el aumento de la dosis de adsorbente, variando entorno un 4 y 2 % para dosis de 15,0 y 17,5 g/L.

- **Influencia del tamaño de partícula**

Para estudiar la influencia del tamaño de partícula, el carbón activado (MCSG60-A) se tamiza siguiendo la norma ISO-3310.1. Los tamaños de partícula estudiados son: 1,18-1,00, 0,80-0,76, 0,71-0,56 y $< 0,2$ mm. La Fig. 4.15 muestra las cinéticas de adsorción de Co^{2+} obtenidas con diferentes tamaños de partícula de adsorbente.

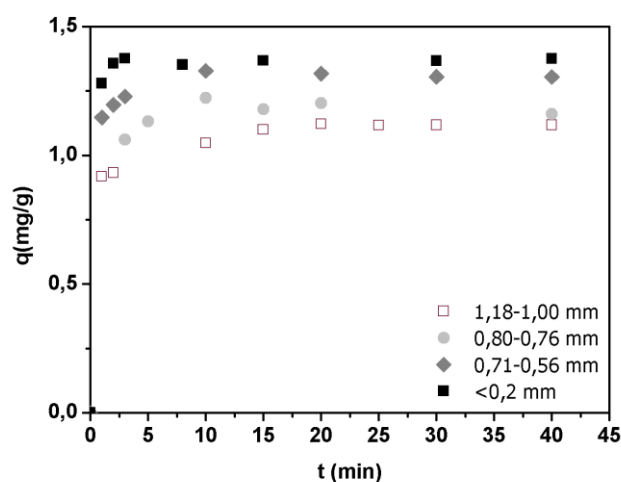


Fig. 4.15: Efecto del tamaño particular sobre la adsorción de cobalto usando MCSG60A. Condiciones: $[Co^{2+}] = 20$ mg/L, $T = 25^{\circ}C$, $pH_{inicial} = 6$, dosis del adsorbente = 12,5 g/L, 1100 rpm.

Como muestra la figura anterior (Fig. 4.15), cuanto mayor es el tamaño de partícula, menor es la capacidad de adsorción. Esta variable afecta el proceso de adsorción incluso disminuyendo la capacidad de adsorción un 18 %. Esto podría explicarse por el hecho de que los tamaños de partícula más grandes ofrecen una superficie de contacto entre el adsorbente y el adsorbato, menor que cuando el tamaño de partícula es más bajo (Krishnan y Anirudhan 2008). Para conocer con más detalle cómo se encuentran distribuidos en la partícula los centros activos, se lleva a cabo un análisis FT-IR, en el que se compara la activación de dos tamaños de partículas diferentes del adsorbente MCSG60-A, con un tamaño de partícula muy pequeño (<200 nm) y con un mayor diámetro de partícula, comprendido entre 1,18 y 1,00 mm. En general, los carbones mesoporosos sintetizados muestran un gran número de grupos fenólicos en su superficie; sin embargo, si el tamaño de partícula es elevado, como se muestra en la Fig. 4.16, disminuye la cantidad de grupos fenólicos. Esto se debe al proceso de activación: cuando la partícula es grande, la activación solo se produce en el área externa del sólido, debido a que el oxígeno que pasa a través de los poros de la partícula reacciona primero con las capas más externas antes de alcanzar las capas más internas, independientemente de si existe o no resistencia a la transferencia de materia. La activación por un tiempo más prolongado podría asegurar una activación completa de partículas grandes de material. Por otro lado, para partículas más pequeñas, la mayor parte de su superficie se activa para el tiempo de activación en la síntesis (5 horas). Los espectros FT-IR de ambos materiales activados se muestran en la Fig 4.16

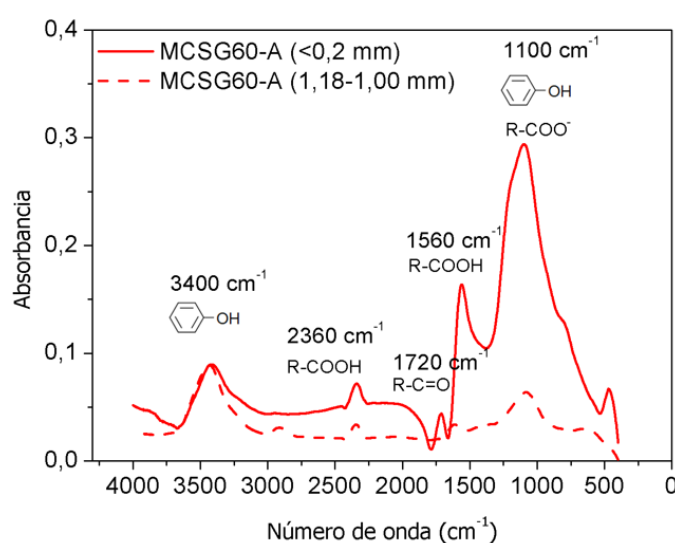


Fig 4.16: FT-IR comparando MCSG60-A activado con dos tamaños de partícula diferentes.

Como se puede observar, para tamaños mayores de partícula la banda de los grupos oxigenados disminuye considerablemente, demostrándose que la activación física se lleva a cabo únicamente en superficie, como a su vez Wu et al. (2010) concluyeron en sus estudios. A pesar de este hecho, la banda de 3.400 cm^{-1} , asignada a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H del grupo hidroxilo del fenol y de moléculas de agua, apenas disminuye, en cambio el pico de 1.100 cm^{-1} asociado a la presencia de grupos fenólicos disminuye, con lo que se aprecia una disminución drástica de la cantidad de grupos fenólicos.

• Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción de equilibrio y en la eliminación de cobalto se muestra en la Fig. 4.17.

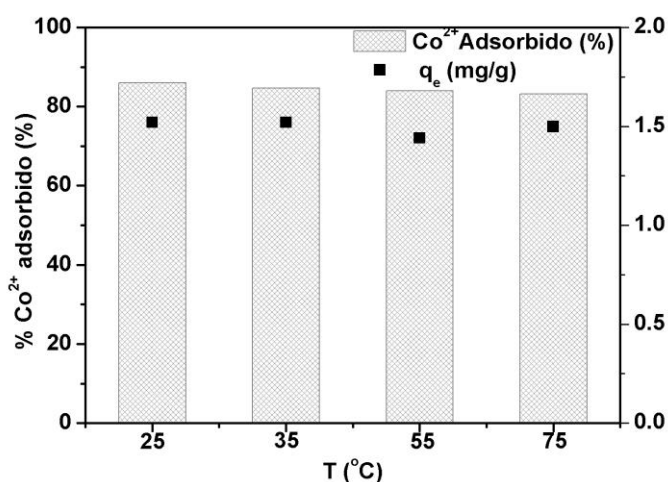


Fig. 4.17 Efecto de la temperatura sobre la adsorción de cobalto usando MCSG60A. Condiciones: $[\text{Co}^{2+}] = 20\text{ mg/L}$, tamaño de partícula = polvo, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6$, dosificación de adsorbente = $12,5\text{ g/L}$, 1100 rpm .

Como muestra la figura anterior (Fig 4.17), el efecto de la temperatura en el proceso de adsorción es casi insignificante. En todo el rango de temperatura estudiado, la capacidad de equilibrio permanece prácticamente constante ($1,4\text{ mg/g}$), ya que la disminución es menor que el intervalo de confianza en equilibrio (2%), como se muestra en la Fig. 4.10.

Para llevar a cabo un análisis profundo, se determinaron los parámetros termodinámicos. Las variaciones de entalpía estándar ($\Delta H_0\text{ (kJ/mol)}$) y de entropía

estándar (ΔS^0 , (J/mol·K)) se calcularon con la expresión de Vant-Hoff (ecuación 4.21), que se desarrolla mediante las ecuaciones 4.18 y 4.19. La energía libre de Gibbs (ΔG^0 (kJ / mol)) se estima con las ecuaciones 4.18 y 4.19. En estas ecuaciones, K_c es la constante de equilibrio, C_o (mg / L) es la concentración inicial de Co^{2+} , C_e (mg / L) es la concentración en equilibrio, T (K) es la temperatura y R es la constante universal de los gases (8,134 J/K·mol). Los resultados termodinámicos aparecen en la Tabla 4.11. Además, el ajuste de la ecuación 4.21 para datos experimentales se representa en la Fig .4.18.

$$K_c = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad (4.18)$$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_c \quad (4.19)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (4.20)$$

$$-\ln(K_c) = \left(\frac{\Delta H^0}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4.21)$$

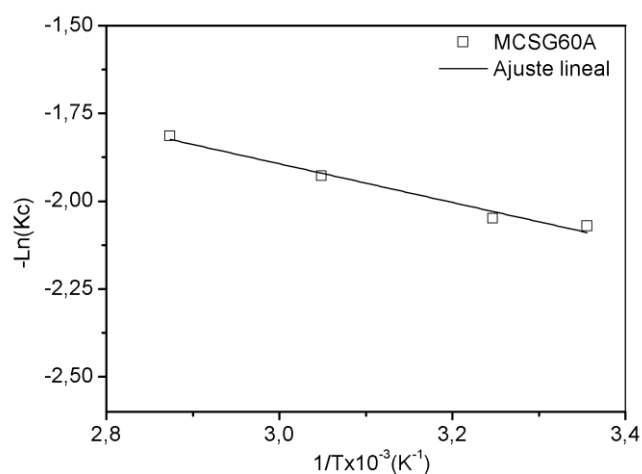


Fig. 4.18 Ajuste de datos experimentales de la ecuación (4.21).

Tabla 4.11 análisis termodinámico de la adsorción de cobalto en MCSG60A.

T(K)	K _C	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/K · mol)
298	7,9	-5,0	-4,57	1,98
308	7,8	-5,1		
328	6,9	-5,1		
348	6,1	-5,1		

$$R^2=0,96$$

ΔH_0 y ΔG_0 son inferiores a cero lo que indica que la adsorción es un proceso exotérmico. El rango característico de valores de entalpía para quimisorción está entre -80 y -450 kJ/mol. Sin embargo, el hecho de que en el presente estudio el valor de entalpía sea de -4,57 kJ/mol, indica que el mecanismo es la fisisorción, la cual es debida a fuerzas de electrostáticas entre adsorbato y adsorbente del tipo ion-ion (entre los iones y anión del fenol una vez liberado su protón) y del tipo ion-dipolo inducido (entre los iones y grupos carboxilos (cetona, quinonas y fenoles que no hayan liberado su protón), como se comenta en la Tabla 2.4 del capítulo 2. “Introducción”. Este tipo de adsorción se atribuye principalmente a interacciones electrostáticas. La afirmación anterior es corroborada por el hecho de que el valor de ΔG_0 (-5.1 kJ/mol) se encuentre dentro del rango entre 0 y -20 kJ/mol, lo que indica que el cobalto se adsorbe en la superficie de MCSG60-A, atraído por fuerzas electrostáticas (Yu et al. 2012) (Ver Tabla 2.4 del capítulo 2. “Introducción”), como consecuencia de la elevada densidad de carga negativa que tiene el adsorbente en su superficie, como se muestra en el FT-IR y el potencial Z.

En cuanto a la entropía, un valor de ΔS_0 positivo sugiere un aumento de la aleatoriedad, lo que implica algunos cambios estructurales en la interfaz adsorbato-adsorbente. Esto concuerda con el hecho de que el cobalto adsorbido sobre la superficie se reordena, lo cual a su vez explica la isoterma tipo H-4 que describen los adsorbentes MCSG60-A y MCO1: las moléculas adsorbidas, son desplazadas por los grupos presentes en la superficie del adsorbato, ganando el sistema más desorden, es decir entropía (Kyzas et al. 2016).

• Influencia de la velocidad de agitación

La Fig. 4.19 muestra la influencia de la velocidad de agitación sobre la cinética de adsorción de cobalto en el carbón activado sintetizado MCSG60-A.

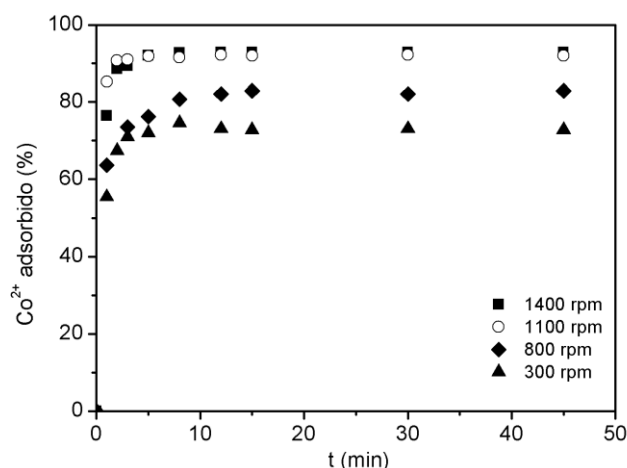


Fig. 4.19 Efecto de la velocidad de agitación sobre la adsorción de cobalto usando MCSG60-A. Condiciones: $[Co^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $pH_{\text{inicial}}=6$, dosificación de adsorbente = $12,5 \text{ g/L}$, tamaño de partícula $< 0,2 \text{ mm}$.

Un incremento en la velocidad de agitación provoca un aumento en la capacidad de adsorción porque cuando la velocidad de agitación es alta, disminuye la resistencia a la difusión externa. Como se puede observar en la Fig. 4.19, a 300 rpm, la capacidad disminuye un 13% en comparación con la velocidad de agitación de 1.100 rpm. Sin embargo, cuando la velocidad de agitación se incrementa por encima de 1.100 rpm, la capacidad permanece constante, lo que indica que se mitiga la resistencia a la transferencia de materia externa, y por lo tanto esta velocidad de agitación se considera la óptima. Esto es debido a que aumentar el grado de agitación implica un aumento en la movilidad del sistema, por lo que la resistencia de transferencia de masa externa disminuye.

Para conocer cómo evoluciona la difusión con la velocidad de agitación, se aplica el modelo de Weber y Norris, como se ha comentado anteriormente, este se trata de un modelo difusional apropiado para conocer las etapas de difusión de materia que se producen durante el proceso de adsorción. En la Fig. 4.20 se representa los ajustes del modelo de Weber y Norris en los ensayos de velocidad de agitación.

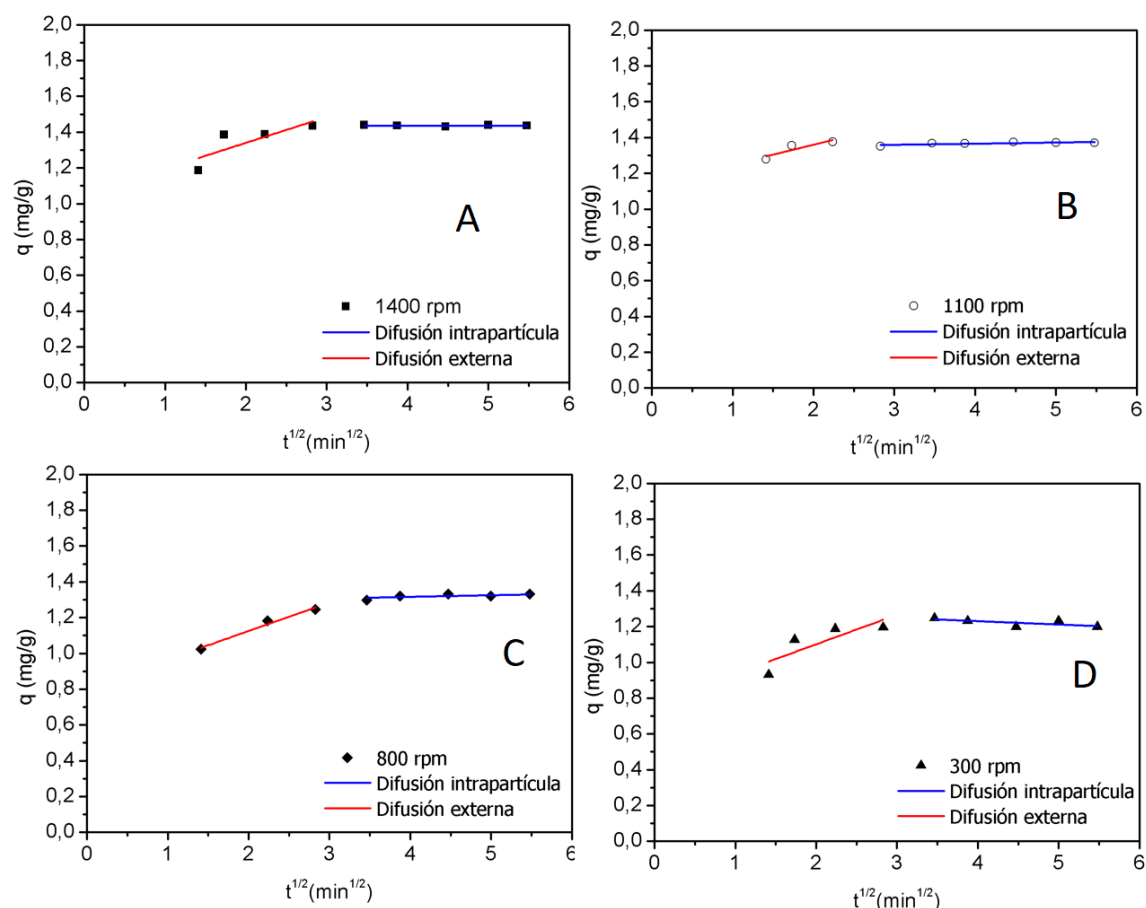


Fig. 4.20 ajuste de modelo de Weber y Norris para los ensayos de velocidad de agitación. A) 1.400 rpm, B) 1.100 rpm, C) 800 rpm y D) 300 rpm

Como se puede apreciar, no existen diferencias significativas para los ensayos de velocidad de agitación. En todos los casos, el ajuste no corta el origen de ordenadas, lo cual es característico de un proceso de adsorción que no está controlado por la difusión de materia externa, es decir, la resistencia a la difusión de materia interna es despreciable (Weber y Morris 1963). Cuanto menor es la velocidad de agitación se aprecia ligeramente una mayor diferenciación de la recta que describe la difusión de materia externa y la difusión de materia interna, esto es consecuencia de que a menor velocidad de agitación, mayor es la resistencia a la difusión de materia externa, como consecuencia de una movilidad inapropiada del sistema a velocidades decrecientes.

• Influencia del pH

El pH de la disolución juega un papel importante en el proceso de adsorción y particularmente en la capacidad de adsorción. Por esta razón, se estudia la adsorción de

Co^{2+} en MCSG60-A variando el pH inicial de 2 a 8, teniendo en cuenta la estabilidad del ion Co^{2+} en disolución, marcada por el diagrama de especiación. Según este diagrama, a valores de pH superiores a 8, el cobalto tiende a precipitar en forma de hidróxido de cobalto ($\text{Co}(\text{OH})_2$) (Krishnan y Anirudhan 2008).

Dentro de este estudio se llevan a cabo dos conjuntos diferentes de experimentos: un primer grupo a pH libre, y un segundo en el que el pH se mantuvo constante durante todo el proceso por medio de una disolución tampón.

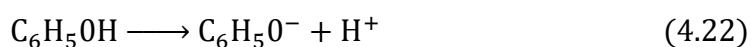
○ Estudios a pH libre

La Tabla 4.12 presente en la evolución del pH en cada uno de los ensayos de adsorción con diferente pH inicial, sin controlar este parámetro con disoluciones tampón a lo largo del experimento. Durante estos ensayos de adsorción, el pH marcado como final se alcanza instantáneamente, sin una evolución progresiva, siendo el mismo valor de pH en todas las muestras de la cinética de adsorción.

Tabla 4.12 pH final e inicial durante los experimentos de adsorción de Co^{2+} usando MCSG60A.
Condiciones: $[\text{Co}^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$, dosis de adsorbente MCSG60A 12,5 g/L, $T = 25^\circ\text{C}$, 1100 rpm.

pH inicial	pH final
2,5	2,5
4,1	3,2
6,0	3,3
8,0	3,5

Como muestra esta Tabla 4.12, durante el proceso de adsorción, el pH disminuye. Sin embargo, este efecto se atenúa cuanto más ácido es el pH inicial: si el pH inicial es más elevado que 4,0; el pH final está entre 3,2 y 3,5 y si el pH inicial es 2,5 el pH final no varía con respecto al inicial. Esto podría deberse a la presencia de grupos fenólicos ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) cuya pK_a es de 9,95, lo cual es indicativo de que se disocia liberando protones al medio cuando está en disolución, siguiendo el siguiente esquema:



Considerando esta relación estequiométrica, a través de la constante de disociación del ácido (K_a), la cual se estima a partir de la pK_a con la ecuación 4.1, se puede estimar

la cantidad de H^+ que libera el fenol al medio, y junto con la ecuación 4.23, se puede obtener el pH teórico de la disolución. Se considera como masa de fenol en los ensayos de adsorción como la pérdida de masa que obtiene el adsorbente a 620 °C durante el estudio termogravimétrico, el cual es el 10 % de la masa total, en el caso del carbón MCSG60-A, todo ello para una dosis de adsorbente de 12,5 g/L.

$$pH = -\log [H^+] \quad (4.23)$$

Donde $[H^+]$ (mol/L) es la concentración de protones en el medio.

Se obtiene un pH calculado de 4,9, pero cabe considerar que en los ensayos de adsorción, el $Co(NO_3)_2$ hexahidratado que se añade para tener 20 mg/L de Co^{2+} en la disolución, disminuye el pH del agua mili-Q de 6,6 a 6,0. Con lo que el pH teórico sería de 4,3. Este valor dista del pH que alcanza la disolución para esas condiciones, que es 3,3 (Ver Tabla 4.12). Esto es debido a la complejidad química que ofrece su superficie, ya que como se aprecia en el análisis FT-IR (Fig. 4.5.), este puede presentar varios grupos más, como puede ser ácidos carboxílicos (K_a entre 4 y 5 en función de la longitud de su cadena carbonada), que aunque minoritarios, sean capaces de disociarse y liberar electrones, acidificando el medio.

La Fig. 4.21 muestra los resultados obtenidos con diferentes valores iniciales de pH, sin controlar esta variable a lo largo del experimento

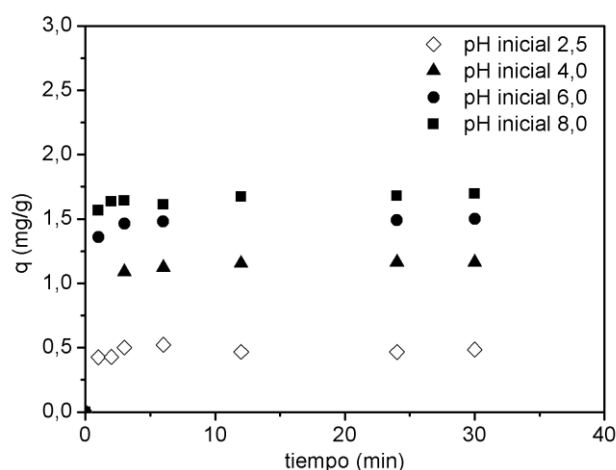


Fig. 4.21 Efecto del pH inicial en la adsorción de cobalto usando MCSG60A $[Co^{2+}] = 20$ mg/L, $T=25^{\circ}C$, dosificación de adsorbente = 12,5 g/L, tamaño de partícula <0,2mm, 1100 rpm.

Según la Fig. 4.21, la capacidad disminuye un 70% cuando el pH inicial varía de 8 a 2. Por lo tanto, la adsorción de Co^{2+} en MCSG60-A depende mucho del pH. Esto se puede explicar en términos de punto isoeléctrico (pH_{PIE}) y densidad de carga negativa superficial del sólido, además de considerar que las fuerzas debidas a interacciones electrostáticas son las principales responsables del proceso de adsorción. De acuerdo con el análisis del potencial Z, si el pH es inferior al valor de pH_{PIE} del sólido, que es 2,3, la superficie del adsorbente se carga positivamente; como resultado, pierde su capacidad de retener Co^{2+} . Por otro lado, por encima del pH_{PIE} (2,3), la superficie se carga negativamente. De modo que, un aumento en pH inicial de la disolución promueve la adsorción de Co^{2+} (Krishnan y Anirudhan 2008), puesto que, como se aprecia en el potencial Z descrito en el apartado 4.1 “*Caracterización de adsorbentes*”, la superficie presenta una elevada densidad de carga negativa, la cual disminuye a pH ácido, y por lo tanto una mayor fuerza impulsora para la atracción de iones Co^{2+} . Adicionalmente, otra razón que justifica el efecto observado del pH sobre la adsorción, podría ser la protonación de los grupos oxigenados presentes en la superficie del adsorbente. Dependiendo del pH, algunos grupos funcionales de la superficie del sólido pueden estar protonados y en estas condiciones, es difícil disociarlos; como resultado, se suprime la aportación de estos grupos sobre la adsorción de iones cobalto (Peng et al. 2017).

Para analizar más a fondo este fenómeno, se mide la evolución del pH de una disolución de Co^{2+} y de agua pura sin Co^{2+} , utilizando MCSG60-A. Ambos experimentos se llevaron a cabo a pH inicial de 6,6, $T=25^{\circ}\text{C}$, dosificación adsorbente =12,5 g/L, tamaño de partícula <0,2mm, 1.100 rpm, y $[\text{Co}^{2+}]=20$ mg/L para la disolución de cobalto. En la Fig. 4.22 se compara el pH inicial y final cuando se produce adsorción en la disolución y cuando no, empleando los tres carbones mesoporosos sintetizados en el laboratorio.

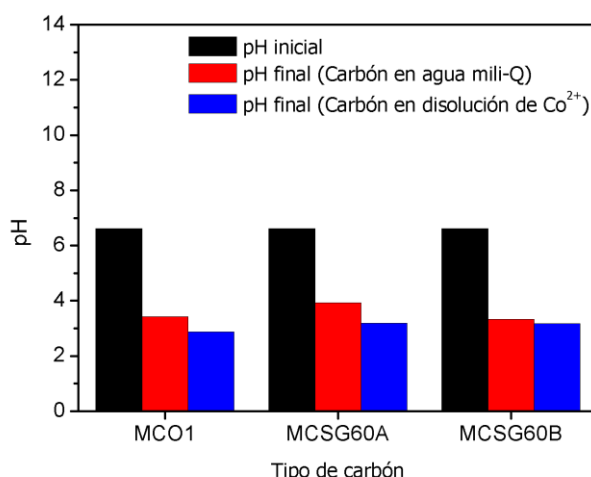


Fig. 4.22 Comparación de pH inicial y final en presencia los carbones sintetizados en medio acuoso con adsorción y sin adsorción. Condiciones: tiempo= 24 horas, 1.100 rpm, dosis de adsorbente= 12,5 g/L

Los estudios muestran que el pH cambia incluso sin proceso de adsorción (cuando el sólido se dispersa en agua), evolucionando de 6,6 a 3,6. Este cambio es similar a los estudios en presencia de Co^{2+} , en los cuales el pH del medio cambia de 6,0 a 3,3. Como consecuencia, el adsorbente sintetizado MCSG60-A causa la acidificación del medio, debido a la disociación de los grupos fenólicos presentes en su superficie ($\text{pK}_a=9,95$) en medio acuoso liberando H^+ (Saltos Moncayo e Isaura 2018).

A su vez, se hacen ensayos de cómo evoluciona el pH para los tres adsorbentes ensayados, a diferentes dosis de adsorbente en medio acuoso sin adsorbato, es decir, únicamente en agua mili-Q; para así relacionar en detalle la presencia de grupos fenólicos sobre la acidificación que producen estos adsorbentes en el medio. Los resultados se muestran en la Tabla 4.13. Hay que considerar que en todos los casos en pH inicial es de 6,6.

Tabla 4.13: pH inicial y final a diferentes dosis de MCO1, MCSG60-A y MCSG60-B en agua mili-Q.

	MCO1	MCSG60-A	MCSG60-B
Dosis de adsorbente	pH final	pH final	pH final
2,5	3,6	3,9	3,5
5,0	3,3	3,7	3,4
7,5	3,3	3,6	3,1
10,0	3,1	3,5	3,1
12,5	3,1	3,5	3,0
15,0	3,0	3,3	2,9
17,5	2,9	3,2	2,9

Como se puede apreciar, en primer lugar, dosis crecientes de adsorbente implican una mayor acidificación del medio, corroborando que el descenso del pH no es causa del proceso de adsorción en sí, si no del propio adsorbente. En el caso de los adsorbentes MCO1 y MCSG60-B, ofrecen una acidificación del medio semejante, y superior a la causada por la presencia del carbón MCSG60-A, debido a que estos dos tienen una mayor cantidad de grupos fenólicos, siendo del 35, 19 y 10 % en peso para los adsorbentes MCO1, MCSG60-A y MCSG60-B, respectivamente.

○ Estudio a pH controlado

El estudio a pH controlado se lleva a cabo usando una disolución tampón de fosfato (K_2HPO_4 / KH_2PO_4). Esta disolución consiste en una mezcla de dihidrogenofosfato monobásico y monohidrogenofosfato dibásico. Al variar la cantidad de cada sal, se puede preparar una gama de tampones. En este caso, con una mezcla de 8,5 mL de K_2HPO_4 1M y 91,5 mL de KH_2PO_4 1 M, es posible amortiguar bien la disolución a pH 6. La Fig. 4.23 muestra los resultados obtenidos aplicando la disolución tampón con una fuerza iónica de 97 mM (pH=6), la cinética de adsorción para una fuerza iónica 97 mM empleando NaCl y sin especies iónicas adicionales en la disolución. El pH inicial y el pH final son 5,8 y 5,6 respectivamente, como resultado, se podría considerar que en estos ensayos el pH del medio está controlado.

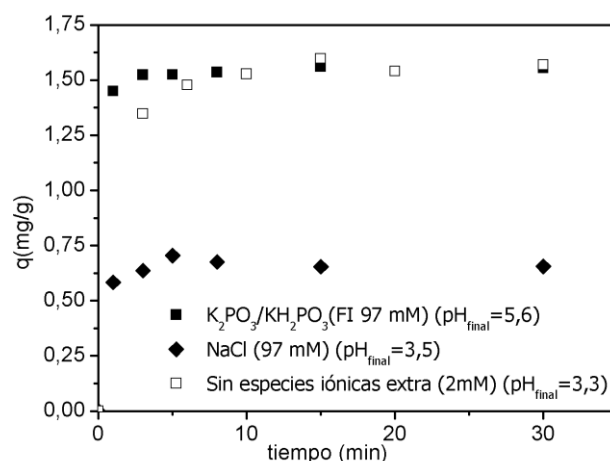


Fig. 4.23: Efecto del pH controlado sobre la adsorción de cobalto usando MCSG60-A [Co^{2+}]=20 mg/L, T= 25°C, dosificación de adsorbente = 12,5 g/L, $pH_{inicial}$ 6, tamaño de partícula <0,2 mm, 1.100 rpm.

Como se puede observar en la Fig. 4.23, cuando se controla el pH en torno a 6, la capacidad de adsorción no varía en comparación con la prueba de pH libre, variando menos de un 2 %, a pesar del efecto negativo de la fuerza iónica asociada a la disolución tampón (97 mM), lo cual es indicativo de que el pH es una variable que afecta el proceso de adsorción en mayor medida que la fuerza iónica. El pH controlado también hace que la adsorción de cobalto sea aún más rápida, alcanzando el equilibrio en 3 minutos. La causa podría ser su densidad de carga superficial, que es negativa, de acuerdo con los resultados del potencial Z. Esta carga negativa (- 30mV) se mantiene durante todo el proceso de adsorción al controlar el pH, manteniendo la fuerza impulsora entre los iones positivos de cobalto y la superficie negativa del carbón activado. Sin embargo, al no controlarse, el pH del medio disminuye a 3,3, condiciones en las que la densidad de carga negativa del adsorbente disminuye un 67 %, siendo la carga del adsorbente de -10 mV. A su vez puede deberse a un efecto combinado con una menor presencia de cationes cuando se trabaja con la disolución tampón en comparación con los ensayos de fuerza iónica, ya que de los 97 mM esta fuerza iónica total de la disolución tampón, la presencia de cationes K^+ es de 76 mM, menor que los 97 mM asociados con la presencia de cationes Na^+ del estudio de la fuerza iónica con NaCl. Por otro lado, cuando la fuerza iónica aumenta, pero no se controla el pH, su capacidad disminuye más de la mitad en comparación con la adsorción controlada por pH. Esto demuestra que el proceso de adsorción se debe principalmente a las interacciones electrostáticas entre adsorbato y adsorbente. La única

alternativa para promover la adsorción en soluciones con alta fuerza iónica es controlar el pH de la disolución.

- **Influencia de la fuerza iónica**

Para conocer más en profundidad la presencia de otros iones en la disolución sobre el proceso de adsorción de Co^{2+} , se lleva a cabo el estudio variando la fuerza iónica. Se utiliza NaCl para ajustar los valores deseados de esta variable. La fuerza iónica (Ecuación 4.24) está relacionada con la presencia de iones en la disolución.

$$FI = 1/2 \cdot \sum (C_i \cdot Z_i^2) \quad (4.24)$$

Donde C_i (mg / g) es la concentración de la especie de iones i , Z_i la carga del ion “ i ” y FI (mM) es la fuerza iónica de la disolución total. Los resultados de la influencia de la fuerza iónica usando NaCl, sobre la adsorción de cobalto, se muestran en la Fig. 4.24.

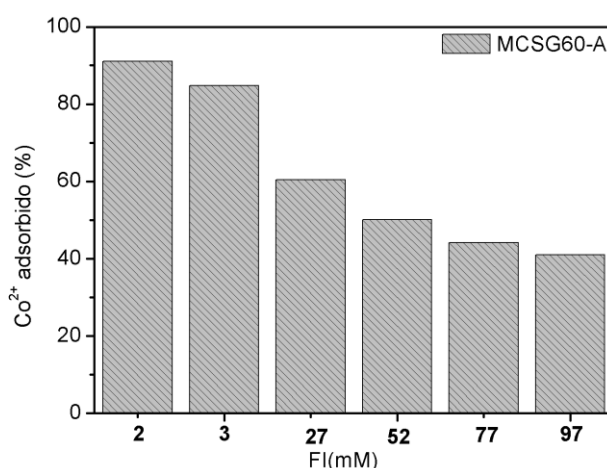


Fig. 4.24: Efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de cobalto usando MCSG60-A [Co^{2+}] = 20 mg/L, T=25°C, dosificación de adsorbente = 12,5 g/L, tamaño de partícula <0,2 mm, 1100 rpm. Matriz iónica= NaCl.

Como se muestra en la Fig. 4.24, la fuerza iónica afecta negativamente a la adsorción de cobalto en MCSG60-A, disminuyendo la capacidad en un 60% cuando la fuerza iónica es 97 mM, debido a la presencia de Na^+ . Esto es debido a que los iones Na^+ son menos atraídos por la superficie negativa del adsorbente al ser una especie con menos carga positiva que los iones Co^{2+} (Purnomo et al. 2018). A su vez, los iones Na^+ establecen una

competencia con los iones Co^{2+} del medio que se desea adsorber. También cabe tener en cuenta que la presencia de iones Na^+ afecta a la densidad de carga superficiales del adsorbente, apantallando la densidad de carga negativa del adsorbente a los iones Co^{2+} de la disolución, y por lo tanto disminuyendo la fuerza impulsora. Por lo tanto, la adsorción de iones metálicos en MCSG60-A es muy dependiente de la presencia de otros iones en la matriz, lo que es característico de proceso de fisisorción. Además, la fuerza iónica no solo afecta las interacciones electrostáticas, sino que también limita la transferencia de iones desde la disolución a la superficie del adsorbente afectando la movilidad del mismo (Peng et al. 2017). Esto es coherente con el hecho de que el proceso de adsorción se debe principalmente a interacciones electrostáticas, como se concluye en el estudio termodinámico.

Los resultados obtenidos concuerdan con estudios de adsorción de metales llevados a cabo con materiales carbonosos en bibliografía. Por ejemplo, Tan y su grupo de investigación obtuvieron que la adsorción de Cd^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} en óxido de grafeno se ve impedida con la presencia creciente de Na^+ , disminuyendo su capacidad de adsorción 8, 11 y 11 % respectivamente (Tan et al. 2015).

En la Tabla 4.14 se representa el pH final e inicial de cada uno de los ensayos de fuerza iónica.

Tabla 4.14 evolución del pH durante los ensayos de influencia de fuerza iónica sobre la adsorción de Co^{2+} .

FI (mM)	pH inicial	pH final
2	6,0	3,3
3	6,5	3,2
27	6,4	3,1
52	6,4	3,1
77	6,5	3,0
97	7,0	3,5

En cuanto a la evolución del pH en estos estudios de influencia de la fuerza iónica, como se observa en la Tabla 4.14, no hay nada que destacar. En todos los casos, el pH disminuye a pH 3,0-3,5, la única diferencia es que el pH inicial aumenta a un valor de 7,0 cuando la fuerza iónica es de 97 mM. Esta leve diferencia puede estar asociada con la presencia de iones Na^+ en la disolución. El pH final que se alcanza es semejante (pH 3,0-3,5) en todos los casos, aunque el ensayo de mayor fuerza iónica (97 mM), presenta un pH final de 3,5 mientras que los demás en torno a 3,0; esta sutil diferencia es debida a que a mayores fuerzas iónicas se mitiga el proceso de adsorción de Co^{2+} , lo que provoca que la disolución no se acidifique tanto como cuando hay adsorción, como se muestra en la Fig. 4.22, donde se detallan las diferencias del pH cuando se da adsorción de Co^{2+} y cuando no.

4.2.1.4. Ensayos de recuperación de Co^{2+}

Con el fin de analizar la posibilidad de reutilizar los adsorbentes, se emplean una serie de disoluciones ácidas para estudiar la regeneración del carbón MCO1. Se utiliza este material como referencia, ya que es el carbón activo con mayor capacidad de adsorción. Inicialmente, se utiliza una disolución ácida de HF (pH 1,5) recirculada de la etapa de síntesis del carbón, en la que se extrae la plantilla de gel de sílice con una disolución de HF al 25 %. Adicionalmente, se emplean para el estudio disoluciones de HNO_3 con valores de pH de 0,5; 1,0 y 1,5. Los resultados experimentales se muestran en la Fig. 4.25, expresados en % de Co^{2+} recuperado del anteriormente adsorbido en el estado de equilibrio. El % de Co^{2+} recuperado se calcula aplicando el balance de materia, comparando la cantidad de cobalto recuperado en la disolución regeneradora con la cantidad de cobalto previamente adsorbido (Ecuación 3.7). Todos los puntos del estudio de regeneración se toman al cabo de una hora de contacto entre la disolución regeneradora y el adsorbente saturado de metal; de esta forma se asegura que los puntos son de equilibrio, ya que durante estos estudios de regeneración se alcanza el equilibrio de este proceso en 15 minutos, el mismo tiempo que en la adsorción, lo cual concuerda con la elevada porosidad del material.

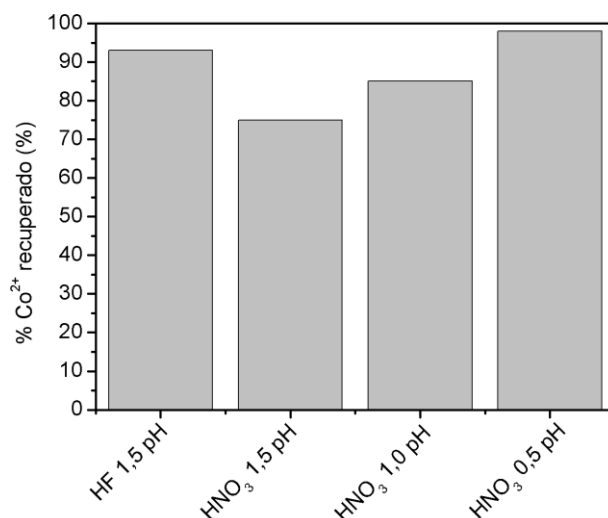


Fig. 4.25 Resultados de la regeneración de MCO1 usando diferentes soluciones ácidas, después de la adsorción de cobalto. Dosificación de adsorbente = 12,5 g/L, tiempo = 1 hora, T 25°C, 1.100 rpm.

Como se puede observar en la Fig. 4.25, cuanto menor es el pH, mejor es la regeneración del adsorbente. Si el pH se modifica de 1,5 a 0,5, el Co^{2+} recuperado del adsorbente aumenta un 23%, llegando a recuperarse el 98 % del cobalto previamente adsorbido en la superficie del adsorbente. Esto es consecuencia de su densidad de carga superficial: cuando el pH disminuye la superficie del adsorbente tiende a cargarse positivamente (como se muestra en el potencial Z del apartado 4.1 “*Caracterización de adsorbentes*”), lo que causa que los iones Co^{2+} , adsorbidos por interacciones electrostáticas en MCO1, sean rechazados, y por lo tanto el adsorbente se regenere. La dilución de HF alcanza una recuperación del cobalto previamente adsorbido del 93 %, lo que es relativamente cercano al porcentaje recuperado de cobalto con la disolución de HNO₃ pH 0,5 (98 %). Este aumento de la eficiencia de un 5 % es importante, debido al elevado valor añadido de este metal, un aumento en la extracción del 5 % de cobalto conllevaría mayor viabilidad económica del proceso, a pesar de que el empleo de HF supondría la utilización de una corriente de deshecho. Para el mismo valor del pH (1,5), el HF recupera un 17 % menos de cobalto que una disolución de HNO₃ con el mismo pH, lo cual se puede deber a las diferencias en su química, ya que el HNO₃ es un ácido muy oxidante con una constante de disociación muy elevada, siendo su pK_a de -1,64, con lo que se puede considerar que se disocia completamente a protones. Mientras que el HF no es tan oxidante y tiene una constante de disociación más pequeña, siendo su pK_a de 3,1.

Según bibliografía, la recuperación de cobalto a escala industrial presenta el gran problema de la preparación y pre-concentración de este metal antes de aplicar la extracción en fase líquida para recuperar dicho metal. Por lo tanto, partiendo de una disolución diluida (20 mg/L), sería posible concentrar el Co^{2+} adsorbido facilitando su posterior recuperación mediante extracción u otras tecnologías que se utilizan en la industria. Para llevar a cabo esta pre-concentración, se disminuye progresivamente el volumen de dilución regenerativa (HNO_3 ; pH 0,5). Los resultados de los estudios de concentración se muestran en la Fig. 4.26.

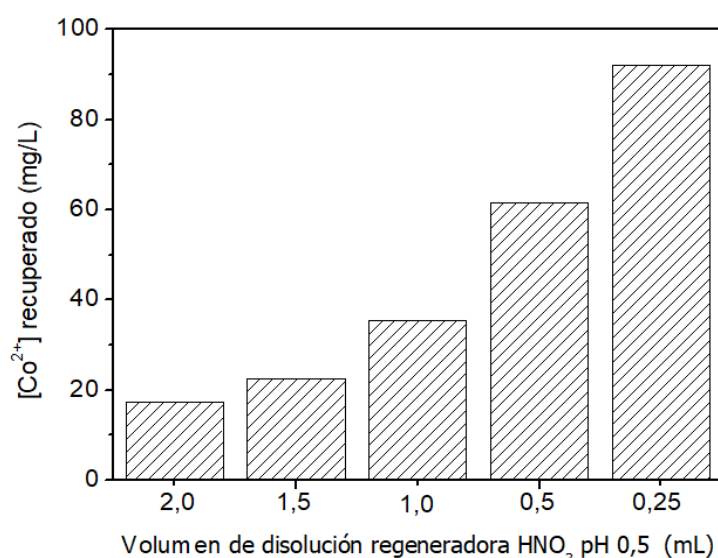


Fig. 4.26 resultados de la prueba de concentración, usando HNO_3 pH 0,5 como disolución regenerativa. Masa de adsorbente saturado de Co^{2+} = 20 mg, T 25°C, 1.100 rpm.

Como se muestra en la Fig. 4.26, es posible concentrar el Co^{2+} recuperado cinco veces, alcanzando una concentración final de 92 mg/L. Al concentrar dicho metal, se facilitaría la recuperación de este metal por extracción con disolvente o tratamiento electroquímico (Hassanien et al. 2017). Lupi y Pasquali (2018) lograron depositar en forma de sólido metálico el 94 % del Co^{2+} procedente de una disolución acuosa con una concentración de 11.400 mg/L, a través de electrodeposición, aplicando un voltaje de 4,2 V durante dos horas y una densidad de corriente de 250 A/m². A pesar de que no se llega a dicho valor de concentración en estos ensayos, el hecho de que se pueda concentrar cinco veces, y considerando que en aguas reales de la industria del zinc, la concentración de Co^{2+} en aguas residuales es de 870 mg/L (Roosen et al. 2017b), se podría llegar a la concentración necesaria para recuperar el cobalto a través de electrodeposición. En todos

los casos, la cantidad de Co^{2+} recuperada varía entre 0,92-1,4 mg por gramo de adsorbente tratado: la masa de cobalto recuperado es de 1,4 mg (93% del cobalto previamente adsorbido) por gramo de adsorbente tratado cuando el volumen de disolución regenerativa es 1,0 mL; en cambio, para volúmenes inferiores (0,5 y 0,25 mL), se recuperan 1,2 y 0,9 mg/g_{adsorbente} de cobalto respectivamente, los cuales suponen la recuperación del 80 y el 60 % del cobalto previamente adsorbido. En todos estos ensayos de añade 25 mg de MCO1 saturado de cobalto, previamente adsorbido. En estos dos últimos ensayos, se dan fuerzas entre las partículas de adsorbente que las aglomeran impidiendo que se recupere la misma masa de cobalto que cuando se trabaja a volúmenes de disolución regenerativa más elevados. La cantidad de cobalto recuperado disminuye un 35% cuando el volumen de disolución regenerativa es ocho veces inferior.

4.2.1.5. Resumen de ensayos de adsorción con cobalto.

De los ensayos realizados en discontinuo para la adsorción de cobalto, cabe destacar lo siguiente:

- De los adsorbentes ensayados, los carbones mesoporosos ofrecen mejores capacidades de adsorción que el carbón comercial F-400, así como cinéticas más rápidas que el mismo, alcanzando la saturación en 15 minutos, mientras que el carbón comercial F-400 lo alcanza en 4 días.
- En cuanto a las isothermas de adsorción de cobalto sobre los materiales ensayados, se observa que los carbones MCSG60A y MCO1 son los mejores adsorbentes de los que se han ensayado, alcanzando unas capacidades máximas de 4,0 y 4,5 mg/g, respectivamente. A su vez estos describen una isoterma tipo H-4 de alta afinidad, en multicapa.
- La temperatura no afecta al proceso de adsorción de cobalto. A su vez, los parámetros termodinámicos muestran que la adsorción de Co^{2+} sobre el carbón mesoporoso activado es debida a fuerzas electrostáticas entre el catión y la densidad de carga negativa de la superficie del adsorbente.
- La dosis de adsorbente favorece la adsorción de Co^{2+} hasta un valor de 12,5 g/L a partir del cual tiende a mantenerse relativamente constante con el aumento de la dosis, debido a que a mayores dosis de adsorbente se produce la aglomeración de las partículas de adsorbente.

- La velocidad de agitación óptima es de 1.100 rpm. Este parámetro favorece la adsorción de Co^{2+} debido a que disminuye la resistencia de a la difusión externa de materia, llegando a adsorberse un 13 % más de Co^{2+} cuando la velocidad de agitación es idónea, en comparación con velocidades de agitación más bajas.
- El tamaño de las partículas influye negativamente sobre la adsorción de Co^{2+} , debido a que el proceso de activación se da en la superficie más externa de las partículas.
- Al controlar el pH del medio (pH 6), empleado una disolución tampón de disolución tampón de fosfato ($\text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$); la adsorción de Co^{2+} no se ve afectada, variando la capacidad de adsorción menos de un 2 %.
- Valores de pH bajos y fuerza iónica elevada, inhiben el proceso de adsorción de Co^{2+} sobre los carbones mesoporosos sintetizados, disminuyendo el % de Co^{2+} adsorbido un 70 y un 60 %, respectivamente al disminuir el pH o aumentar la fuerza iónica. Debido a la naturaleza de la adsorción (basada en interacciones electrostáticas), cuando la densidad de carga negativa superficial del adsorbente es apantallada por la presencia de otros cationes o por un descenso del pH, se neutraliza la fuerza impulsora.
- Es posible recuperar el Co^{2+} previamente adsorbido y regenerar el adsorbente mediante disoluciones ácidas, llegándose a recuperar el 98 % del Co^{2+} previamente adsorbido empleando una disolución de HNO_3 a pH 0,5.
- En el proceso de recuperación de Co^{2+} se puede llegar a concentrar 5 veces el Co^{2+} cuando el volumen de disolución ácida regeneradora se reduce a la octava parte. Esto permite facilitar la posterior recuperación por extracción líquido-líquido y tratamientos electroquímicos.

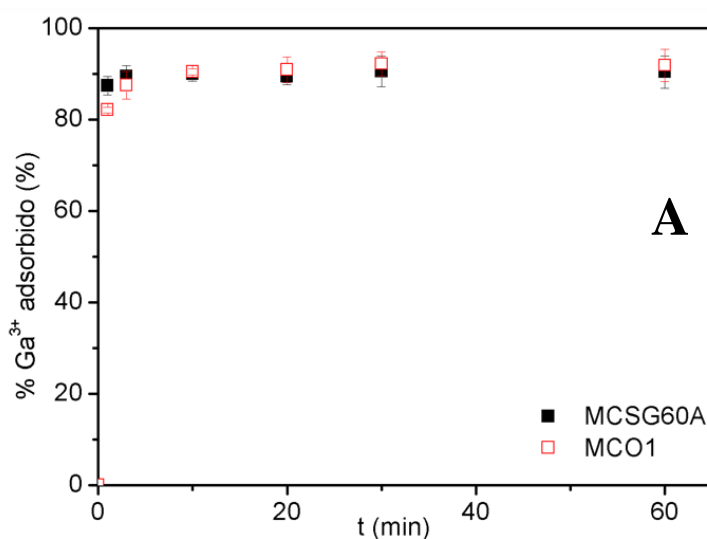
4.2.1. ADSORCIÓN DE CATIONES TRIVALENTES: GALIO E INDIO

El estudio en profundidad de la adsorción de galio se lleva a cabo empleando exclusivamente los adsorbentes MCSG60-A y MCO1 sintetizados en el laboratorio. Ello es debido a que los ensayos realizados con F-400 y MCSG60-B muestran que llevar a cabo la adsorción a pH 3 (valor necesario para evitar la precipitación del hidróxido de galio) implica un aumento del pH, alcanzándose un pH final de 3,2 a partir del cual el

galio precipita, de acuerdo con el diagrama de especiación del galio (Fig. 2.4). Del mismo modo, durante los estudios de adsorción de In^{3+} fue necesario realizarlos a un valor de pH inicial 3,6 o inferior, por lo que de nuevo se descartan los adsorbentes F-400 y MCSG60-B, ya que implican un aumento del pH final, que sobrepasa el valor de pH 3,8, a partir del cual el indio precipita, según el diagrama de especiación del indio (Fig. 2.5) que se encuentra en el apartado 2. “Introducción” de este trabajo (Wood y Samson 2006). Este fenómeno puede ser debido a las diferentes químicas superficiales de los materiales. Aquellos que presentan mayor cantidad de grupos fenólicos (MCO1 y MCSG60-A) se disocian liberando H^+ , evitando que el pH suba, mientras que las especies que no disponen de estos, tienden a captar los protones del medio, aumentando el pH del medio.

4.2.2.1. Estudio cinético de la adsorción de galio e indio

La optimización del tiempo de operación es un parámetro muy importante para llevar a cabo el proceso de adsorción a escala industrial. Al igual que en los ensayos de adsorción de cobalto en discontinuo, cada punto de la cinética se obtiene por triplicado, para determinar una aproximación del intervalo de confianza, considerando una *t* de Student del 95 %. Los resultados de los estudios cinéticos de adsorción de Ga^{3+} empleando los carbones MCSG60A y MCO1, y la evolución de la eliminación de indio (%) con el tiempo usando MCO1 como adsorbente, junto con sus intervalos de confianza se muestran en la Fig. 4.27.



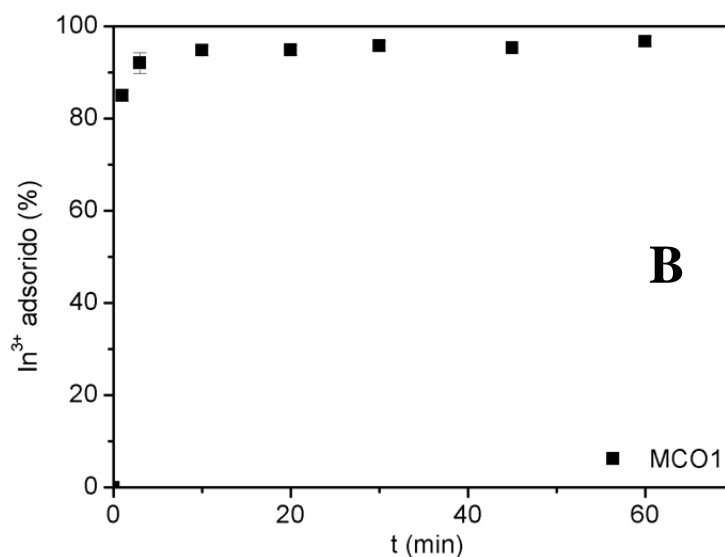


Fig. 4.27 (A) Estudio cinético de adsorción de Ga^{3+} con materiales carbonosos con MCSG60-A y MCO1. Condiciones: $[\text{Ga}^{3+}] = 50 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$, dosis de adsorbente = $10,0 \text{ g/L}$, 1.100 rpm , tamaño de partícula $< 0,2 \text{ mm}$. (B) Estudio cinético de adsorción de In^{3+} empleando MCO1. Condiciones: $[\text{In}^{3+}] = 60 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,6$, dosis de adsorbente = $10,0 \text{ g/L}$, 1.100 rpm , tamaño de partícula $< 0,2 \text{ mm}$.

La adsorción de galio en ambos carbones mesoporosos activados es eficiente y muy rápida, con una eliminación de galio de alrededor del 90 % en solo 15 minutos, cuando se alcanza el equilibrio. Ambos materiales mostraron una cinética similar, siendo también muy parecidas sus capacidades: $4,6 \pm 0,2 \text{ mg/g}$ y $4,4 \pm 0,1 \text{ mg/g}$ para MCO1 y MCSG60-A, respectivamente. En cuanto a la adsorción de indio sobre MCO1, al igual que ocurre con el galio y el cobalto, es muy rápida, con una eliminación de indio de alrededor del 96 % en solo 15 minutos, cuando se alcanza el equilibrio. La capacidad de adsorción de indio de este material es de $6,00 \pm 0,06 \text{ mg/g}$.

Al igual que en la adsorción de cobalto, la elevada superficie mesoporosa de los materiales (el 83 y el 80 % de la superficie específica de los carbones MCSG60A y MCO1 es meso y macroporosa, respectivamente, como se observa en el análisis BET, del apartado 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”) es la causa de que la cinética sea tan rápida. El tamaño del ion de galio hidratado es de $9,4 \text{ \AA}$, mientras que el tamaño del ion de indio hidratado ($[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), es de $8,3 \text{ \AA}$ (Lindqvist-Reis 2000). Los dos valores son mucho menores que el tamaño de poro de ambos carbones sintetizados (270 y 60 \AA para el MCO1 y MCSG60-A, respectivamente), como se muestra en la Tabla 4.2 del apartado

4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”. El hecho de que los iones hidratados de ambas especies sean pequeños en comparación con los diámetros promedios de los poros de los adsorbentes ensayados, garantizan que ambos iones hidratados entren libremente en los poros del material (Nightingale 1959).

Por otro lado, la elevada capacidad de adsorción de equilibrio los carbones mesoporosos usados en el estudio de la cinética de adsorción de In^{3+} y de Ga^{3+} , se debe una vez más a su elevada densidad de carga negativa superficial, como consecuencia de la presencia de gran cantidad de grupos oxigenados (fenoles, quinonas, $\text{C}=\text{O}$, etc.), tal y como se observa en análisis FTIR, que se encuentra detallado en el apartado 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”. En el caso de la adsorción de Ga^{3+} , a pesar de que la superficie específica del MCO1 ($365 \text{ m}^2/\text{g}$) es muy inferior a la del MCSG60A ($911 \text{ m}^2/\text{g}$), la mayor presencia de grupos fenólicos en MCO1 en comparación con MCSG60-A compensa esta diferencia de manera que, al final, las capacidades de adsorción de galio son similares.

Para los posteriores estudios de isoterma, optimización y regeneración de Ga^{3+} e In^{3+} , se elige el material MCO1, puesto que se considera el mejor adsorbente de los dos estudiados, ya que su síntesis es más suave que MCSG60-A, y muestra valores similares de velocidad y capacidad de adsorción.

- **Ajuste a modelos cinéticos**

Al igual que en el estudio de adsorción de cobalto, los datos correspondientes a la adsorción de indio y galio se ajustan a los modelos de Pseudo-segundo orden y Elovich, descritos en el apartado, 5.1. “*Cinética de adsorción*”, del capítulo titulado 2. “*Introducción*”. El modelo cinético de Pseudo-segundo orden supone que el mecanismo del proceso de difusión está controlado por las reacciones de adsorción y no depende de la transferencia de masa durante el proceso global, asumiendo únicamente la etapa de adsorción en los centros activos del adsorbente. Por otro lado, el modelo de Elovich, el cual no considera las etapas de difusión de materia, se emplea con éxito para describir la cinética de adsorción en superficies sólidas energéticamente heterogéneas (Yakout y Elsherif 2010). En la Tabla 4.15 se muestran los resultados del ajuste.

Tabla 4.15 Parámetros cinéticos de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} con diferentes materiales carbonosos.

Ga^{3+}						
Adsorbente	Pseudo-second orden			Elovich		
	q_e $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_2 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	v_0 $\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$	β $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2
MCSG60-A	4,59	1,04	0,99	$1,47 \cdot 10^{15}$	8,9	0,76
MCO1	4,39	1,84	0,99	$3,56 \cdot 10^{78}$	43,03	0,53
In^{3+}						
Adsorbente	Pseudo-second orden			Elovich		
	q_e $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_2 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	v_0 $\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$	β $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2
MCO1	4,66	1,21	0,99	$7,12 \cdot 10^{13}$	6,32	0,51

Donde, q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción en equilibrio; K_2 (g/mg·min) es la constante de velocidad de adsorción de Pseudo-segundo orden; v_0 (g/mg·min) es la tasa de adsorción inicial y β (g/mg) está relacionada con la cobertura de superficie y energía de activación.

El modelo cinético que mejor ajusta los resultados en los materiales carbonosos ensayados para ambos iones trivalentes estudiados (Ga^{3+} e In^{3+}) es el modelo de Pseudo-segundo orden. El modelo de Elovich no ajusta bien los resultados experimentales, al igual que en el estudio de la adsorción de Co^{2+} , lo que es indicativo de que la superficie de los adsorbentes ensayados no es químicamente heterogénea (Yakout y Elsherif 2010), es decir, que en su superficie no hay mucha diversidad en cuanto a su química. Esto coincide con los resultados obtenidos del FT-IR y la termogravimetría, que indican que ambos materiales tienen predominancia de grupos fenólicos en su superficie. En el caso del adsorbente MCO1, su superficie está principalmente compuesta por grupos fenólicos, mientras que el carbón MCSG60-A está compuesto por fenoles y grupos carbonilo.

- **Ajuste a modelos difusionales**

Estos modelos se utilizan para describir el proceso de adsorción incluyendo todas las etapas del proceso de adsorción (difusión de materia y etapa de reacción química en la superficie del adsorbente (Jarvie et al. 2005)), mientras que los modelos cinéticos descritos anteriormente consideran únicamente la etapa de adsorción en los centros activos del adsorbente. Por lo tanto, los modelos difusionales de Bangham, y de Weber y Norris (Ecuaciones 2.6, 2.7 y 2.8 de la introducción) se emplean para conocer la etapa limitante del proceso en la adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} .

Cómo se comenta en los ensayos de adsorción de cobalto con materiales carbonosos en discontinuo, con las ecuaciones (4.5, 4.6 y 4.7), se pueden obtener los parámetros difusionales del proceso, los cuales están representados en la Tabla 4.16. En dicha tabla $t_{1/2}$ (min) es el tiempo en el que tarda en alcanzar el 50% de la capacidad máxima, h (mg/g.min) es la velocidad inicial de retención, es decir, la constante cinética en el momento inicial y \bar{D} (cm^2/min) es la constante de difusión global.

Tabla 4.16 resultados de parámetros difusionales para ensayos de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} en materiales carbonosos.

Ga^{3+}			
Adsorbente	$t_{1/2}$ (min)	h (mg/g.min)	$\bar{D} \cdot 10^3 (\text{cm}^2/\text{min})$
MCSG60-A	0,21	21,9	1,4
MCO1	0,12	35,5	2,4
In^{3+}			
Adsorbente	$t_{1/2}$ (min)	h (mg/g.min)	$\bar{D} \cdot 10^3 (\text{cm}^2/\text{min})$
MCO1	0,18	26,3	1,7

En el caso del indio, los valores de h y \bar{D} son elevados, lo cual es indicativo de que la adsorción de In^{3+} en MCO1 es un proceso rápido y sin resistencia a la transferencia de materia. Comparando los valores obtenidos con los parámetros obtenidos en la adsorción de Co^{2+} con MCO1, se aprecia que los valores de $t_{1/2}$ y \bar{D} son parecidos mientras que el valor de h es mucho mayor (10,85 mg/g.min) que en el caso de la adsorción de cobalto.

Ello se explica por la diferencia entre las cargas de los iones: el ion Co^{2+} dispone de dos cargas positivas, mientras que los iones In^{3+} y Ga^{3+} tienen tres. De modo que, considerando que el proceso se da por interacciones electrostáticas, los iones Co^{2+} presentarían interacciones más débiles con los grupos oxigenados de la superficie del adsorbente, que en el caso de los iones In^{3+} y Ga^{3+} , disminuyendo la velocidad global del proceso y por ende el valor de “h” como consecuencia de una disminución de las interacciones electrostáticas entre el catión y la densidad de carga negativa del adsorbente. A su vez, las diferencias entre los valores de los parámetros para Ga^{3+} e In^{3+} , se deben a que los iones indio tienen más electrones en su estructura atómica que los iones galio (siendo 29 y 46 electrones para los iones Ga^{3+} e In^{3+} , respectivamente); esto repercute al tamaño atómico de estas especies, ya que cuanto mayor cantidad de electrones, mayor radio atómico (el radio atómico del galio y del indio es de 1,22 y 1,52 Å, respectivamente (Lindqvist-Reis 2000)). Cuando un ion tiene en su estructura atómica más electrones, estos apantallan la carga positiva del núcleo, y por consiguiente, la densidad de carga positiva neta del ion es menor. De esta manera el In^{3+} , al tener más electrones que el Ga^{3+} en su estructura atómica, y partiendo de que la adsorción está regida por interacciones electrostáticas entre ion y adsorbente, el In^{3+} establece interacciones electrostáticas con el adsorbente ligeramente más débiles que las que establece el Ga^{3+} . Esto causa que la adsorción de In^{3+} en el adsorbente sea más lenta, que la resistencia a la difusión aumente y, como consiguiente el valor de “h” (velocidad inicial del proceso) y el valor de “D” (Constante de difusión global) sean superiores en comparación con los obtenidos en el caso de la adsorción de Ga^{3+} empleando el mismo material adsorbente. El hecho de que se obtengan valores de $t_{1/2}$ bajos en la adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} , al igual que en el caso del cobalto comentado anteriormente, está relacionado con la elevada mesoporosidad del material y el hecho de que el diámetro del ión hidratado es mucho más pequeño, pudiendo entrar libremente. En el caso del In^{3+} , la amplitud de los poros (270 Å) del material MCO1, permite que los iones de In^{3+} hidratados (8,3 Å) (Lindqvist-Reis 2000), entren libremente por ellos y accedan a los centros activos sin ningún impedimento estérico. En el caso de la adsorción de Ga^{3+} , ambos materiales adsorbentes presentan diferencias en relación a sus parámetros difusionales: para el material MCO1, el parámetro $t_{1/2}$ es aproximadamente la mitad, el valor de h un 38 % superior, y el valor de \bar{D} un 40 % superior, en relación a los valores del MCSG60-A. Esto es debido a que el carbón MCO1 dispone de un diámetro de poro promedio más grande (270 Å) que el carbón MCSG60-

A (60 Å); de este modo, la resistencia a la difusión de materia en MCO1 es menor que el carbón MCSG60-A. Esta diferencia en sus propiedades texturales es debida a que el carbón MCSG60-A fue sintetizado con mayor proporción de sacarosa; esto favorece que las partículas de gel de sílice se impregnen mejor, y como consecuencia, al eliminar la plantilla, los huecos que se generan (que serían los poros del material adsorbente) tienen una estructura más definida y no colapsan, dando lugar a poros más estrechos.

○ Modelo de Bangham

El modelo de Bangham permite conocer si el proceso global está controlado por la difusión de materia intraparticular es decir, a través de los poros del sólido (Yakout y Elsherif 2010). En la Fig. 4.28 se muestra el ajuste de cada uno de los materiales empleados para la adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} .

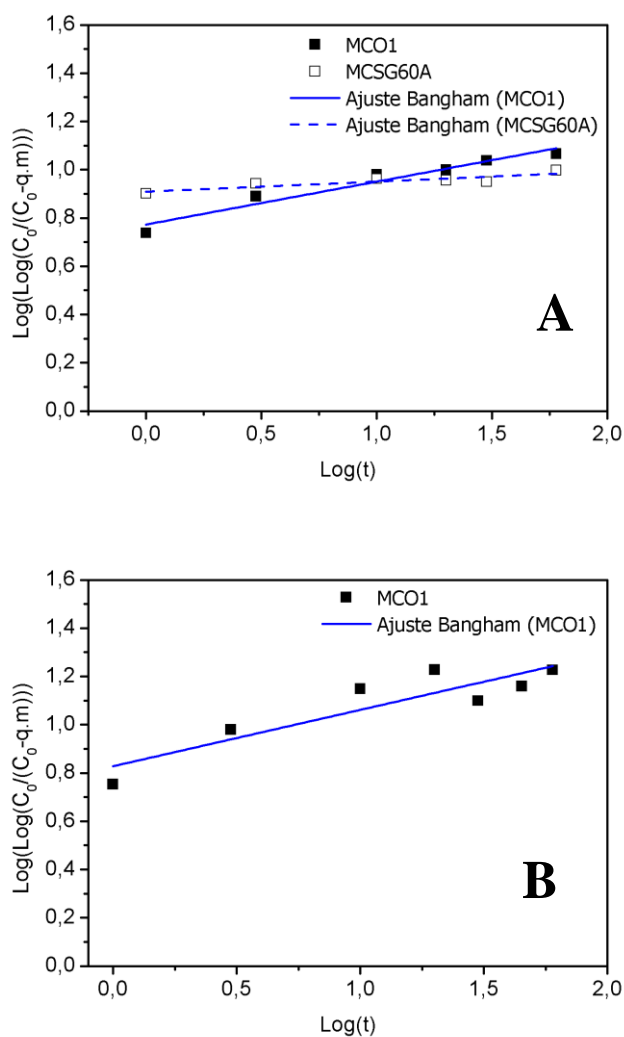


Fig. 4.28 Ajustes al modelo de Bangham: (A) Adsorción de galio con MCO1 y MCSG0-A y (B) para la adsorción de indio con MCO1.

Tal y como se muestra en la Fig. 4.28 el modelo Bangham no ajusta los datos experimentales obtenidos en la adsorción de galio con los adsorbentes MCO1 y MCSG60-A (R^2 de 0,86 y 0,53 respectivamente) y tampoco los obtenidos en la adsorción de In^{3+} sobre MCO1 (R^2 de 0,59). Esto es indicativo de que la difusión de materia dentro de la partícula no es la etapa limitante del proceso global, lo que es consistente con la elevada mesoporosidad de estos materiales (Yakout y Elsherif 2010), como se muestra en el análisis BET del apartado 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”. Puesto que la distribución de diámetro de poro, muestra que los poros de este material es tan amplios que no ofrece ninguna resistencia al transporte de materia de los iones In^{3+} y Ga^{3+} dentro de la partícula de adsorbente (Yakout y Elsherif 2010).

- **Modelo de Weber y Norris**

Como se comenta en el apartado 5.1. “*Cinética de adsorción*” el modelo de Weber y Norris es un modelo de difusión que aporta detalles de los procesos de difusión de materia externa e interna en el sistema. De acuerdo con este modelo, si en la representación gráfica de la capacidad de adsorción frente a la raíz del tiempo la recta corta pasan por el origen de ordenadas, entonces la difusión intrapartícula es la etapa limitante (Weber y Morris 1963). En la Fig. 4.29 se representa de forma gráfica el ajuste a este modelo para los ensayos de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} .

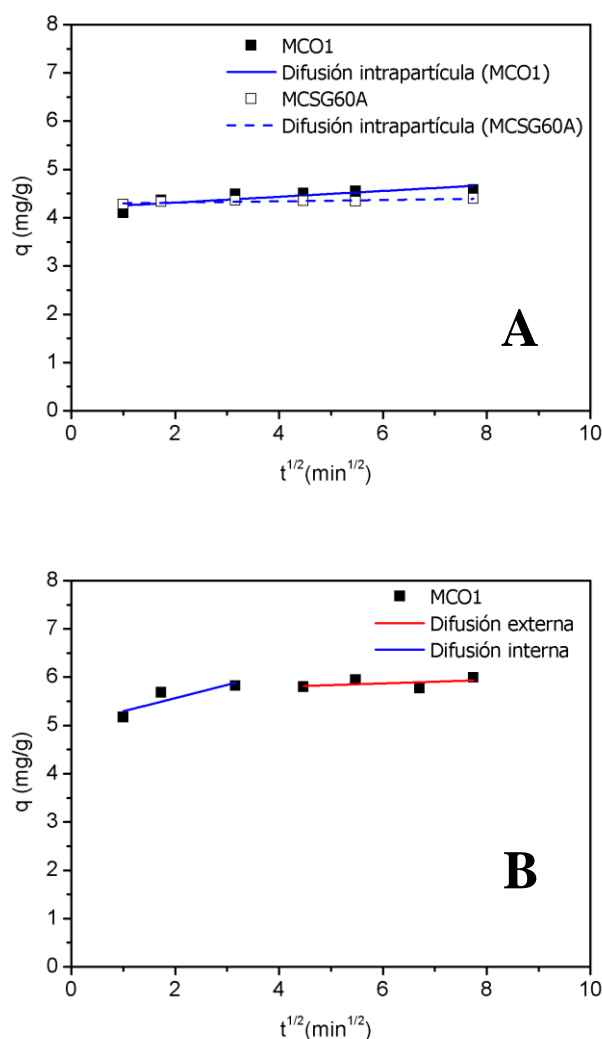


Fig. 4.29 ajuste al modelo de Weber y Norris: (A) para la adsorción de galio en MCO1 y MCSG60-A (B) para la adsorción de indio en MCO1.

Como se puede observar en la Fig. 4.29 los ajustes de ambos iones metálicos (Ga^{3+} e In^{3+}) no pasan por el origen de ordenadas, lo cual es indicativo de que la difusión de materia interna no es la etapa limitante del proceso de adsorción de galio e indio empleando carbón activado mesoporoso. Como se ha comentado antes, el diámetro de hidratación del Ga^{3+} (9,4 Å) (Nightingale 1959) y el In^{3+} (8,3 Å) (Lindqvist-Reis 2000), son mucho menores que el diámetro de poro promedio de ambos adsorbentes ensayados, los cuales son de 270 y 60 Å para el MCO1 y el MCSG60-A, respectivamente. Este aspecto coincide con el hecho de que la cinética de adsorción de galio es rápida, como consecuencia de que el sistema no ofrece ninguna resistencia a la transferencia de materia interna. A su vez, el modelo difusional de Bangham corrobora estos resultados. Cabe destacar que al contrario que lo que ocurre en la Fig. 4.12, que muestra los resultados del

ajuste de Weber y Norris en la adsorción de cobalto, en el caso del Ga^{3+} no presenta dos rectas acopladas. Esto puede estar relacionado con las cargas iónicas, puesto que el ion Co^{2+} tiene dos cargas positivas y el ion Ga^{3+} tres; esta mayor carga positiva hace que el adsorbente lo atraiga a través de fuerzas electrostáticas con mayor afinidad, de modo que se favorece aún más la difusión de materia externa en el caso de la adsorción de Ga^{3+} .

En el caso del In^{3+} , se distinguen las dos zonas relacionadas con la transferencia de materia externa e interna independientemente, al igual que en el caso del Co^{2+} , a pesar de disponer de tres cargas positivas al igual que el Ga^{3+} , el cual no describe estas dos zonas diferenciadas. Esto demuestra que, aunque la resistencia a la difusión de materia externa no sea la etapa limitante en ninguno de estos dos casos (Ga^{3+} e In^{3+}), en el caso del Ga^{3+} es prácticamente despreciable. Esto puede ser debido a diferencias sutiles en el tamaño de estos iones, puesto que a pesar de que ambas especies tienen tres cargas positivas, el Ga^{3+} tiene 9,4 Å (Nightingale 1959) y el In^{3+} 8,3 Å (Lindqvist-Reis 2000). Estas diferencias en sus tamaños son indicativas de que el ion Ga^{3+} tiene mayor carácter catiónico que el ion In^{3+} , ya que el galio tiene menos electrones en su estructura atómica que el indio (ya que tienen el Ga^{3+} y el In^{3+} , 28 y 46 electrones, respectivamente). Tener una menor cantidad de electrones en la estructura atómica del catión, implica que existe un apantallamiento de la carga positiva del núcleo menor por parte de los electrones que componen dicho átomo, lo cual favorece el ion galio interaccione con más moléculas de agua (naturaleza dipolar), formando una esfera de solvatación mayor que la que se forma alrededor del ion In^{3+} .

4.2.2.2. Isoterma de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} en MCO1.

Tanto el estudio de la isoterma de adsorción de galio e indio, como el estudio de las condiciones de adsorción y regeneración se llevan a cabo utilizando el material MCO1. En la Fig. 4.30 se representan los resultados obtenidos para la isoterma de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} empleando MCO1 como adsorbente. Todos los resultados mostrados corresponden a los datos de equilibrio, medidos a un tiempo superior a 15 minutos, cuando se alcanza la saturación. Para garantizar el equilibrio de todos los puntos, todos los resultados experimentales isotermos se midieron después una hora.

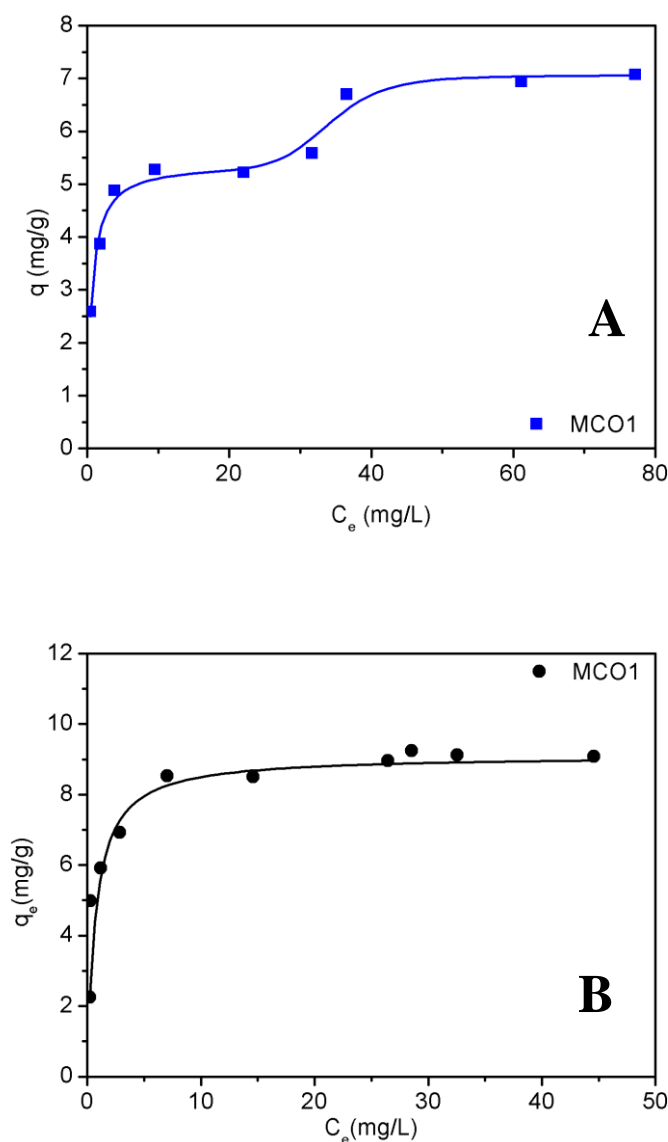


Fig. 4.30 isoterma de adsorción usando MCO1. (A) Isotherma de adsorción de Ga^{3+} . Condiciones: $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}}=3,0$, dosis de adsorbente= 10,0 g/L, tamaño de partícula<0,2 mm. (B) Isotherma de adsorción de In^{3+} . Condiciones: $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}}=3,6$, dosis de adsorbente= 10,0 g/L, tamaño de partícula<0,2 mm.

Considerando la clasificación establecida por Giles et al. (1960), los resultados experimentales de adsorción de galio empleando MCO1, muestran una isoterma de adsorción tipo H-4 característica de una disposición en multicapa, y relacionada con una alta afinidad entre adsorbato y adsorbente. Este tipo de isoterma es típico en la adsorción de moléculas grandes, como enzimas o colorantes, además de iones que se intercambian fácilmente con otros en la superficie del adsorbente, promoviendo una segunda etapa de

adsorción. En cambio, en el caso del In^{3+} , según dicha clasificación, los resultados experimentales muestran una isoterma de adsorción tipo L-2, característica de disposición en monocapa. Sin embargo, se podría considerar que la monocapa está incompleta, ya que presenta una pequeña tendencia a aumentar su capacidad con la concentración, de modo que nunca llega a completarse del todo. El hecho de que el Ga^{3+} describa una multicapa y el In^{3+} no, se debe a que, como se ha comentado anteriormente, los iones Ga^{3+} establecen interacciones electrostáticas más fuertes con el adsorbente que los iones In^{3+} , como consecuencia de que los iones Ga^{3+} tienen menos electrones en su estructura atómica que los iones In^{3+} , lo que reduce el apantallamiento de la carga positiva del núcleo por parte de estos electrones, y por consiguiente confiere al ion de un mayor carácter catiónico. A su vez cabe tener en cuenta que en base a los estudios de adsorción de Co^{2+} con estos adsorbentes, estos materiales interactúan con los cationes del medio a través de fuerzas electrostáticas.

Tal y como se observa en la Fig. 4.30, la isoterma de adsorción de galio en MCO1 presenta una primera capa con una capacidad de adsorción alrededor de $5,2 \pm 0,2$ mg/g. A continuación, aparece una segunda meseta en la que se alcanza la capacidad de adsorción máxima, alrededor de $7,0 \pm 0,2$ mg/g. En cambio, en el caso del In^{3+} , la isoterma de adsorción de indio en MCO1 muestra su máxima capacidad de adsorción en torno a $9,1 \pm 0,3$ mg/g. La segunda capa que se forma en el caso de la adsorción de Ga^{3+} , puede deberse a la redistribución del Ga^{3+} adsorbido en la primera capa y que, como resultado, algunos centros activos queden libres, siendo capaces de adsorber más galio del medio (Hinz 2001). En la Fig. 4.31 se representa de forma esquemática este fenómeno. Como se muestra en el análisis FT-IR y en el estudio termogravimétrico (Capítulo 4.1 “*Caracterización de adsorbentes*”), MCO1 presenta en su superficie un gran número de grupos oxigenados, principalmente fenólicos, lo cual parece ser la clave de su alta afinidad para adsorber Ga^{3+} , siendo los causantes de la reordenación de los iones Ga^{3+} en la superficie del adsorbente. Como consecuencia, a pesar de su superficie específica relativamente baja ($365 \text{ m}^2/\text{g}$), su capacidad para adsorber galio e indio es alta. Más adelante en el apartado “*Comparativa de la adsorción de cobalto, galio e indio*” se discutirá en detalle la diferencia de la capacidad de adsorción máxima para los iones Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} .

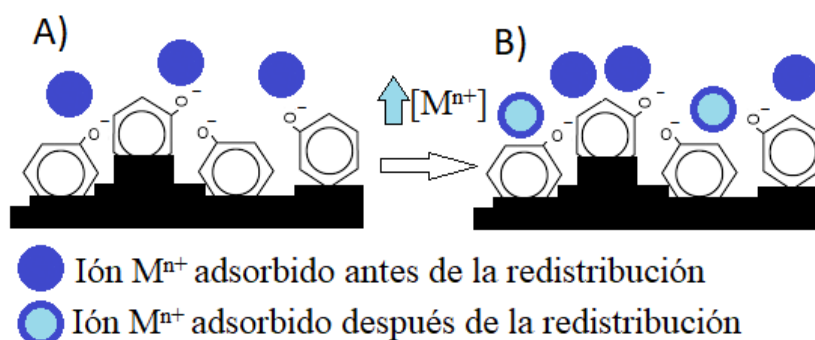


Fig. 4.31 Esquema de redistribución de iones para formar multicapa. A) Antes de redistribución B) Después de la redistribución.

Según Giles, los modelos que podrían describir la isoterma H-4 que muestra la adsorción de Ga^{3+} sobre MCO1 son: Doble Langmuir y Freundlich (Giles et al. 1960). Donde K_F (L/mg) y n_F son parámetros característicos del modelo de Freundlich. El valor $1/n_F$ es una constante empírica asignada que depende de la fuerza del proceso de adsorción y la heterogeneidad de superficie. Respecto al modelo de Doble Langmuir, q_{sat1} y q_{sat2} (mg/g) representan la capacidad máxima de adsorción para la primera y la segunda capas, respectivamente; K_1 (L/mg) indica la afinidad entre adsorbato y adsorbente en la primera capa y finalmente, A y B son constantes características de este modelo. En el caso del In^{3+} , según Giles, los modelos que podrían describir una isoterma L-2 son: Langmuir, Tóth, Sips y Redlich-Peterson (Giles et al. 1960). Donde q_{sat} (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción en la monocapa; b_L (L/mg) es una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (Langmuir 1917); τ (adimensional) es un parámetro empírico, característico de la heterogeneidad del sistema, un valor cercano a 1 indica homogeneidad en el sistema; a_t (mg/L) y K_T (L/mg) son parámetros empíricos que asumen valores característicos en función del sistema adsorbato-adsorbente (Tóth 1994); los parámetros b_S (L/mg) y n son constantes empíricas; n es un parámetro relacionado con la heterogeneidad de la superficie, cuanto más cercano a la unidad mayor homogeneidad, lo que favorece que se forme una monocapa ideal (Sips 1950); K_R y a_R son constantes empíricas (L/mg) y g es un exponente adimensional con valores entre 0 y 1 (Redlich y Peterson 1959). Cabe considerar que una monocapa ideal, es aquella en la que el adsorbato se dispone sobre la superficie del adsorbente de forma homogénea, formando

una monocapa estable y completa en la que ninguna interacción entre iones adsorbidos (Langmuir 1917).

En la Tabla 4.17 se muestra los parámetros de ajuste de cada uno de estos modelos, aplicado a los resultados experimentales de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} .

Tabla 4.17 Ajuste de modelos correspondientes al tipo de isoterma en los estudios de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} .

Adsorción de Ga^{3+} usando MCO1							
Double-Langmuir				Freundlich			
$q_{\text{sat1}}(\text{mg/g})$	4,59	$K_F(\text{L/mg})$	2,76				
$K_1(\text{L/mg})$	2,47	n_F	4,86				
$q_{\text{sat2}}(\text{mg/g})$	2,02	R^2	0,89				
A	$4,6 \cdot 10^{-13}$						
B	7,42						
R^2	0,95						
Adsorción de In^{3+} usando MCO1							
Langmuir		Tóth		Sips		Redlich-Peterson	
$q_{\text{sat}}(\text{mg/g})$	9,12	$K_T(\text{L/mg})$	9,15	$q_{\text{sat}}(\text{mg/g})$	9,12	$K_R(\text{L/mg})$	1,54
$b_L(\text{L/mg})$	1,38	$a_t(\text{mg/L})$	0,84	N	1,00	$a_R(\text{L/mg})$	1,55
R^2	0,90	τ	0,99	$b_s(\text{L mg}^{-1})$	1,38	G	0,99
		R^2	0,91	R^2	0,99	R^2	0,91

En primer lugar, los resultados experimentales de adsorción de galio en MCO1 se ajustan adecuadamente al modelo de Doble Langmuir, que considera que el adsorbato se localiza en la superficie del adsorbente siguiendo una disposición de "múltiplo". Esto es característico de adsorbentes con alta afinidad al adsorbato. Como ya se ha mencionado, este hecho podría deberse a la presencia de grupos fenólicos en la superficie del carbón y a su interacción con iones metálicos en disolución (Barczak et al. 2015), teniendo en cuenta que los iones Ga^{3+} establecen interacciones electrostáticas fuertes que los que establecen los iones Co^{2+} e In^{3+} , como causa de un efecto combinado de las cargas positivas y el carácter catiónico, el cual está relacionado con el número de electrones que presenta el átomo en su estructura, como se ha comentado con anterioridad. El Ga^{3+} además de presentar una carga positiva más que el Co^{2+} , se diferencia con el In^{3+} en que tiene menos electrones, lo cual apantalla menos la carga positiva del núcleo, lo que le confiere un mayor carácter catiónico al galio que al indio. Como consecuencia el galio es el que presenta interacciones electrostáticas más fuertes con el adsorbente. Hay dos opciones: la reordenación de los iones previamente adsorbidos, lo cual permite que más iones interactúen con los centros activos; o que las interacciones electrostáticas entre los grupos fenólicos y el adsorbato sean tan fuertes que cause que estos se dispongan en forma de multicapa sobre la superficie en lugar de reordenarse.

Respecto a los resultados experimentales de adsorción de indio en MCO1 se ajustan adecuadamente al modelo de Sips, el cual es una ampliación del modelo de Freundlich que trata de considerar un límite finito de concentraciones. Este modelo, cuando $n=1$, se simplifica al modelo de Langmuir, como ocurre en este caso, de modo que se considera que el adsorbato se localiza en la superficie del adsorbente siguiendo una disposición de "monocapa", pero que tiene cierta tendencia a alejarse de la idealidad que ofrece el modelo de Langmuir, ya que el modelo de Sips ajusta mejor. Dicha monocapa ideal, consistiría en la disposición homogénea y en monocapa completa del adsorbato sobre la superficie del adsorbente, sin que exista ninguna interacción entre los iones adsorbidos. En cambio, como sugiere el ajuste al modelo de Sips, y la forma de la isoterma, no se alcanza la monocapa completa, lo cual puede ser debido a la complejidad química de la superficie del sólido puesto que, aunque hay una mayoría de grupos fenólicos en su superficie, la química superficial de un carbón es más compleja y dispone de más grupos minoritarios que podrían causar este fenómeno. Otra causa podría ser el efecto repulsivo que se daría entre los iones de In^{3+} adsorbidos sobre la superficie del material, de modo

que estos interactuarían entre ellos y se desviarían de la monocapa ideal que establece que la interacción entre los mismos debe ser despreciable.

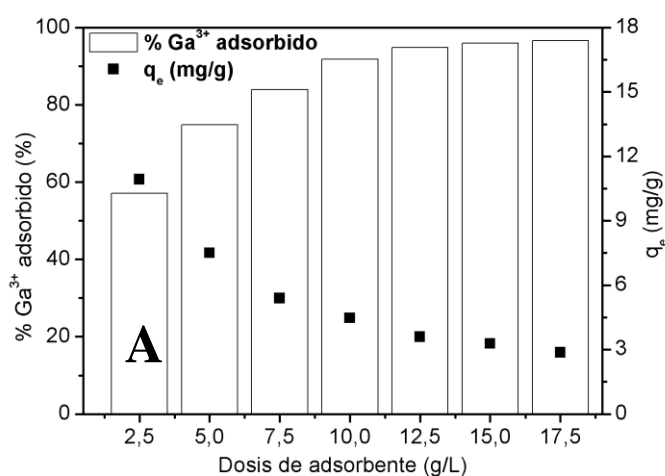
4.2.2.3. Estudio de condiciones de operación sobre adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} .

El estudio de la influencia de las condiciones de operación sobre la adsorción de galio e indio, se realiza empleando MCO1 como adsorbente, ya que se considera el mejor adsorbente para eliminar ambas especies trivalentes.

A continuación, se muestran en detalle los resultados de la influencia de cada una de las variables del proceso. Los estudios de la velocidad de agitación y del tamaño de partícula realizados en los ensayos de adsorción de cobalto, se considera representativos y que presentan una influencia semejante para los ensayos de adsorción de galio e indio con carbones mesoporosos, puesto que tienen propiedades estructurales y naturaleza semejantes.

- **Influencia de la dosis de adsorbente**

La Fig. 4.32 muestra el efecto de la dosis de adsorbente sobre la capacidad de adsorción en equilibrio y sobre la eliminación de galio e indio. En la Tabla 4.18 se representa la masa de galio e indio adsorbido para cada una de las dosis empleadas.



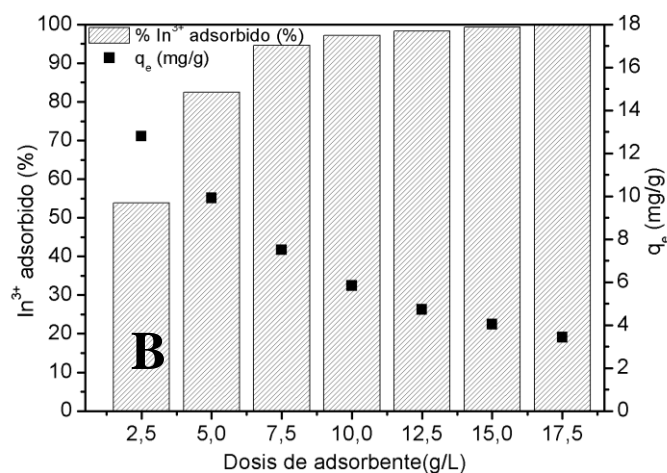


Fig. 4.32 Efecto de la dosis de adsorbente sobre la adsorción de galio e indio usando MCO1. Condiciones de ensayos de Ga^{3+} (A): $[\text{Ga}^{3+}] = 50 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, tamaño de partícula $< 0,2 \text{ mm}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3$, 1100 rpm, Condiciones de ensayos de In^{3+} (B): $[\text{In}^{3+}] = 60 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, tamaño de partícula $< 0,2 \text{ mm}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,6$, 1100 rpm.

Tabla 4.18 Masa de galio y de indio adsorbida para cada dosis.

Dosis (g/L)	Masa de Ga^{3+} adsorbida (mg)	Masa de In^{3+} adsorbida (mg/LDisolución)
2,5	27,32	31,99
5,0	37,52	49,59
7,5	40,43	56,27
10,0	44,67	58,37
12,5	44,83	59,01
15,0	49,21	60,44
17,5	50,08	60,03

Como se puede observar en la Fig. 4.32, la adsorción de Ga^{3+} y de In^{3+} en disolución acuosa, aumenta con la dosis del adsorbente hasta un cierto valor (10,0 g/L), a partir de cual el porcentaje de Ga^{3+} y de In^{3+} adsorbido tiende a mantenerse constante en torno al 90-95% y 95-100 %, respectivamente. La capacidad de equilibrio del adsorbente tiende a disminuir con la dosis de adsorbente. Como se puede observar en la Tabla 4.18 la masa

de galio e indio adsorbido por litro de disolución se mantiene estable a partir de una dosis de 10,0 g/L, ya que aumenta menos de un 6 % y un 3 % para el galio y el indio respectivamente.

- **Influencia de la temperatura (Estudio termodinámico)**

En este punto se evalúa la influencia de la temperatura sobre la adsorción de galio e indio en MCO1, ya que es una variable que podría afectar la capacidad de adsorción de equilibrio dependiendo de qué tipo de adsorción se esté dando. A su vez, a partir de este estudio se puede obtener los parámetros termodinámicos del proceso. Los resultados de este estudio se muestran en la Fig. 4.33

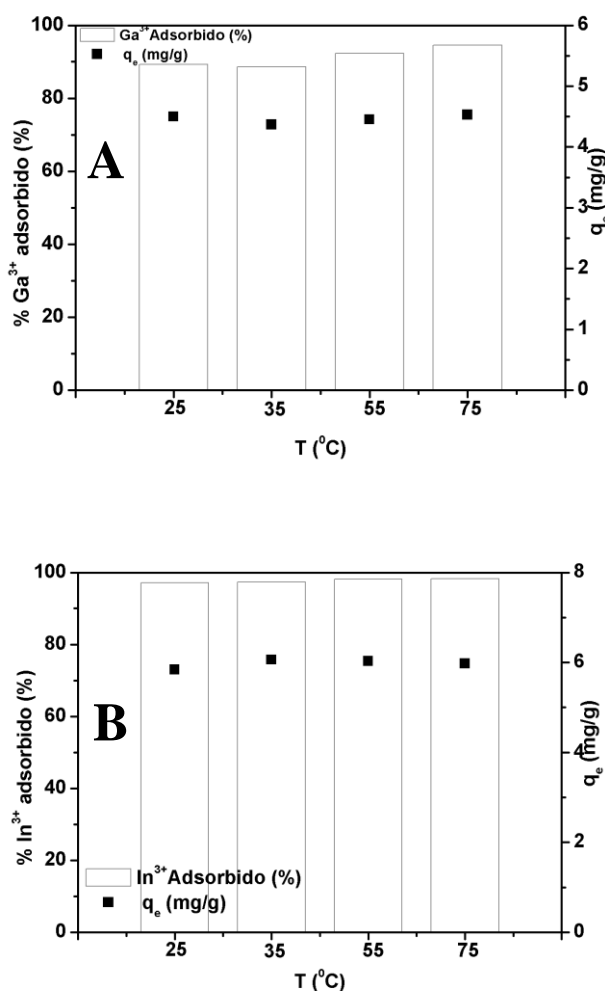


Fig. 4.33 Efecto de la temperatura sobre la adsorción de galio e indio usando MCO1. Condiciones (A): [Ga³⁺] = 50 mg/L, T = 25°C, dosis de adsorbente = 10,0 g/L, pH_{inicial} = 3,0; velocidad de agitación = 1100 rpm. Condiciones (B): [In³⁺] = 60 mg/L, T = 25°C, dosis de adsorbente = 10,0 g/L, pH_{inicial} = 3,6; velocidad de agitación = 1100 rpm.

Como se muestra en la figura anterior (Fig. 4.33), el efecto de la temperatura en el proceso de adsorción de galio e indio en MCO1 es insignificante, puesto que la capacidad de adsorción en equilibrio de galio e indio (4,5 y 6,0 mg/g, respectivamente), varía menos que el intervalo de confianza ($\pm 0,03$ mg/L) al aumentar la temperatura de 25 a 75°C. Con estos resultados, se determinaron los parámetros termodinámicos. Los parámetros termodinámicos se estiman siguiendo el mismo procedimiento detallado anteriormente en los estudios con cobalto. Todos los resultados termodinámicos de adsorción de galio e indio están representados en la Tabla 4.19, donde ΔH_0 (kJ/mol) es la entalpía estándar, ΔS_0 (J/mol·K) es la entropía estándar y ΔG_0 (kJ/mol) la energía libre de Gibbs. El ajuste de la ecuación 4.21 (Ecuación de Van Hoff) para los datos experimentales se representa en la Fig. 4.34

Tabla 4.19 parámetros termodinámicos de adsorción de galio e indio en MCO1.

Adsorción de Ga ³⁺ en MCO1				
T(K)	K _C	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/K · mol)
298	7,9	-5,1	13,59	61,86
308	7,8	-5,1		
328	6,9	-6,6		
348	6,1	-8,0		
Adsorción de In ³⁺ en MCO1				
T(K)	K _C	ΔG^0 (kJ/mol)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/K · mol)
298	34,0	-8,5	9,89	62,57
308	36,2	-9,0		
328	54,0	-10,6		
348	56,7	-11,4		

$R^2=0,85$ en el caso del Ga^{3+} y $R^2=0,84$ en el caso del In^{3+} .

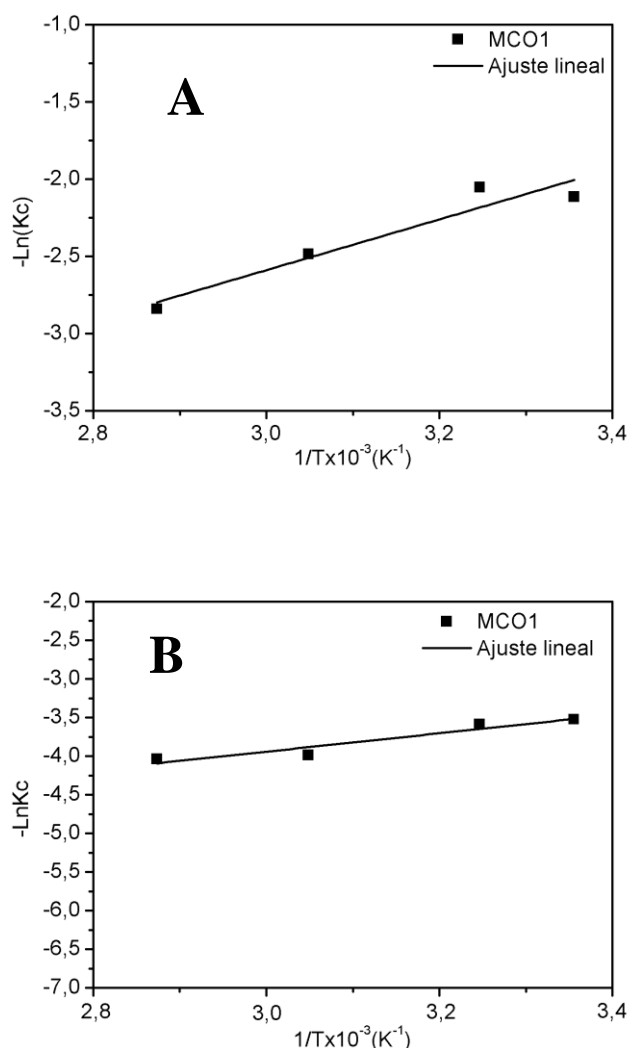


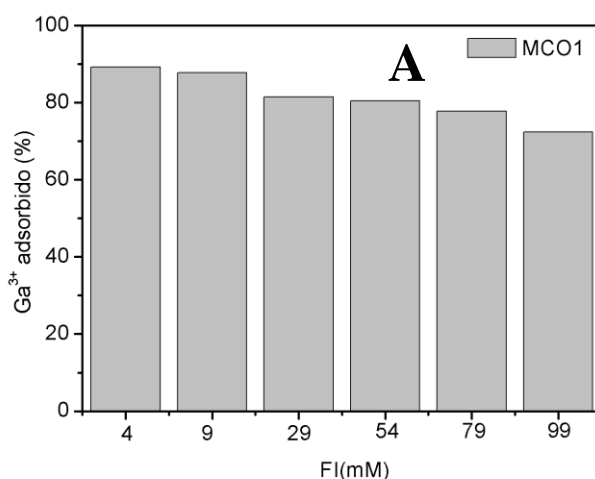
Fig. 4.34 Ajuste lineal de la ecuación 4.21. (A) Estudio termodinámico de adsorción de Ga^{3+} en MCO1 y (B) estudio termodinámico de adsorción de In^{3+} en MCO1

En primer lugar, en ambos casos, los valores negativos de ΔG^0 y positivos de ΔH^0 indican que la adsorción es endotérmica y espontánea. Los valores típicos de ΔH^0 para los procesos de quimisorción están en el rango entre 80 y 450 kJ/mol. Sin embargo, el valor de entalpía en este estudio es 13,59 kJ/mol y 9,89 kJ/mol para Ga^{3+} e In^{3+} , respectivamente; lo que demuestra que la adsorción de galio e indio en MCO1 se debe principalmente a interacciones electrostáticas, por fuerzas de electrostáticas, que como se muestran en la Tabla 2.4 del capítulo 2. “Introducción”, en este sistema se dan del tipo ion-ion (entre los iones y anión del fenol una vez liberado su protón) y del tipo ion-dipolo inducido (entre los iones y grupos carboxilos (cetona, quinonas y fenoles que no hayan liberado su protón. se trata de un proceso de fisisorción. Además, los valores de ΔG^0

concuerdan con esta afirmación, ya que están entre 0 y -20 kJ/mol, lo que implica fenómenos de fisisorción (Yu et al. 2012). Al tratarse de interacciones más débiles, estas son reversibles, lo que podría permitir la recuperación de galio e indio. En cuanto a la entropía, ΔS^0 , es positiva. Esto se debe a la creciente aleatoriedad, que es una consecuencia de los cambios estructurales en la interfase entre el adsorbente y el adsorbato. Una de las posibles causas puede ser la redistribución de los cationes adsorbidos en la superficie del adsorbente; como consecuencia, el sistema gana entropía (Kyzas et al. 2016).

- **Influencia de la fuerza iónica**

Al igual que en los ensayos con cobalto, se emplea NaCl para aumentar la fuerza iónica de la disolución. La fuerza iónica está relacionada con la presencia de iones en disolución, y viene estipulada por la ecuación 4.24, expuesta anteriormente en los ensayos de adsorción de cobalto en discontinuo, donde FI (mM) es la fuerza iónica de la disolución. En la Fig. 4.35 se representa el efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de galio e indio usando MCO1 como adsorbente. Todos los valores representados en esta figura se toman para un tiempo de contacto de una hora, de modo que sean puntos de equilibrio.



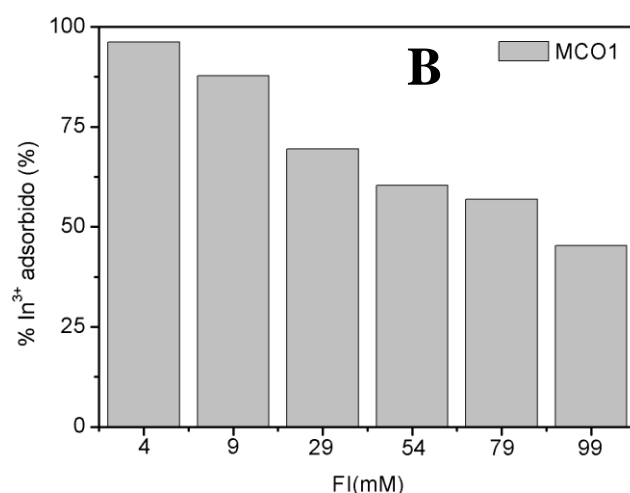


Fig. 4.35 Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de galio usando MCO1. Condiciones (A): $[Ga^{3+}] = 50$ mg/L, $T=25^{\circ}C$, dosificación del adsorbente = 10,0 g/L, tamaño de partícula <0,2 mm, 1100 rpm. Condiciones (B): $[In^{3+}] = 60$ mg/L, $T=25^{\circ}C$, dosificación del adsorbente = 10,0 g/L, tamaño de partícula <0,2 mm, 1100 rpm.

Como se puede observar en la Fig. 4.35, el aumento de la fuerza iónica afecta negativamente a la adsorción de galio e indio en MCO1, reduciendo su capacidad en torno a un 23 y un 54 %, respectivamente, para una FI de 99 mM, debido a la presencia de otros iones. En cambio, la capacidad de adsorción de Co^{2+} disminuye un 60 % para el mismo valor de FI (mM) usando la misma matriz. Ésta acusada disminución es un fenómeno típico de disoluciones con iones de una sola carga positiva como es el Na^{+} : estos no llegan a adsorberse, pero se disponen sobre la superficie del adsorbente, contrarrestando el campo generado por la densidad de carga negativa de la superficie del sólido (Purnomo et al. 2018).

En cuanto a las diferencias en el efecto de la fuerza iónica sobre la adsorción de ambos iones trivalentes, es debida a que los iones Ga^{3+} tienen mayor carácter catiónico que los iones In^{3+} (Nightingale 1959), ya que a pesar de que ambos tienen tres cargas positivas, el galio tiene menos electrones en su estructura que el indio, con lo que el núcleo del ion Ga^{3+} está menos apantallado que en el caso del ion In^{3+} ; esto se traduce en que el galio establece interacciones electrostáticas más fuertes que el indio, lo que se observa en el tamaño del ion hidratado de galio es mayor que el de indio (Ga^{3+} 9,4 Å (Nightingale 1959) e In^{3+} 8,3 Å (Lindqvist-Reis 2000)). Además, al tener mayor carácter catiónico el ion Ga^{3+} , el apantallamiento de la densidad de carga negativa de la superficie del adsorbente producido por los iones Na^{+} , afecta menos a la fuerza impulsora en el caso

del ion Ga^{3+} que en el caso del In^{3+} , puesto que el primero establece interacciones electrostáticas más fuertes.

El efecto que produce la fuerza iónica sobre la capacidad de adsorción de cobalto (disminución del 60 %), es mayor que el que se produce sobre la adsorción de indio y galio, debido a que el cobalto tiene dos cargas positivas, mientras que el indio y el galio tienen tres cargas positivas, estableciendo interacciones electrostáticas con el adsorbente más fuertes que las que se dan con el Co^{2+} . Además del efecto de apantallamiento del Na^+ , la fuerza iónica afecta a las interacciones electrostáticas entre los iones Co^{2+} y el adsorbente, lo que limita la difusión de estos iones en la interfaz entre el adsorbente y la disolución acuosa (Wood y Samson 2006; Peng et al. 2017).

En la Tabla 4.20 se representa el pH final e inicial de cada uno de los ensayos de fuerza iónica para la adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} .

Tabla 4.20 evolución del pH durante los ensayos de influencia de fuerza iónica sobre la adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} .

FI (mM)	Galio		Indio	
	pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
4	3,1	2,5	3,6	2,8
9	3,1	2,4	3,6	2,9
29	3,0	2,5	3,6	2,9
54	3,1	2,5	3,6	2,8
79	3,1	2,5	3,6	2,8
99	3,1	2,5	3,6	2,8

En cuanto a la evolución del pH en estos estudios de influencia de la fuerza iónica, tal y como se observa en la Tabla 4.20, el cambio de la fuerza iónica no ofrece ninguna variación significativa en cuanto a la evolución del pH durante el proceso de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} . En todos los casos, el pH inicial está en torno a 3,1 y alcanza un pH final de 2,5 en el caso de los ensayos de adsorción de Ga^{3+} , mientras que en los ensayos de adsorción de In^{3+} , el pH inicial es de 3,6 y el pH final de 2,8-2,9.

- **Influencia del pH**

El pH de la disolución juega un papel importante en la densidad de carga negativa superficial de un sólido; en consecuencia, podría afectar el proceso de adsorción. Se debe considerar que, según el diagrama de especiación de galio, el galio se precipita en forma de hidróxido de galio ($\text{Ga}(\text{OH})_3$) si el pH es superior a 3,2 (Bahri et al. 2016). Por esta razón, la influencia del pH sobre la adsorción de Ga^{3+} usando MCO1 se estudia en un rango de pH entre 1,5 y 3,0. A su vez, la influencia del pH sobre la adsorción de In^{3+} usando MCO1 se estudia en un rango de pH entre 1,5 y 3,6 (Bahri et al. 2016), ya que el diagrama de especiación de indio, indica que el In^{3+} precipita en forma de hidróxido de indio $\text{In}(\text{OH})_3$ si el pH es superior a 3,8. Por esta razón, Al igual que en el estudio de adsorción de Co^{2+} , se llevaron a cabo dos tipos de experimentos: en primer lugar, un ensayo a pH libre, y otro a pH controlado durante la prueba usando una disolución tampón.

- **pH libre**

Los ensayos de adsorción de galio utilizando MCO1 se llevan a cabo a valores de pH inicial 1,5; 2,0; 2,5 y 3,0; mientras que en los ensayos de adsorción de In^{3+} , se lleva a cabo a valores 1,5; 2,0; 2,5 y 3,6 de pH inicial, en ambos casos sin controlar este parámetro durante el experimento. Los resultados de la evolución del pH para cada experimento se muestran en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21 resultado de la evolución del pH durante los experimentos de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} .

Adsorción de Ga^{3+}		Adsorción de In^{3+}	
pH inicial	pH final	pH inicial	pH final
1,5	1,4	1,5	1,5
2,1	1,9	2,0	1,0
2,5	2,3	2,5	2,4
3,0	2,5	3,6	2,8

Como muestra esta Tabla 4.21, durante el proceso de adsorción de Ga^{3+} , el pH disminuye ligeramente, de 3,0 a 2,5, mientras que en el caso de la adsorción de In^{3+} , el

pH disminuye de 3,6 a 2,8. En ambos casos, cuanto más ácida es la disolución inicial, menor es la variación de pH. Esto es debido a la presencia mayoritaria de grupos fenólicos en la superficie del adsorbente, que se disocian en disolución acuosa liberando H^+ al medio (pK_a de 9,95). Estos grupos presentes en la superficie del sólido son ácidos, es decir, ceden protones al medio. En la Fig. 4.36 se muestra los resultados de la influencia del pH sobre la adsorción de galio e indio.

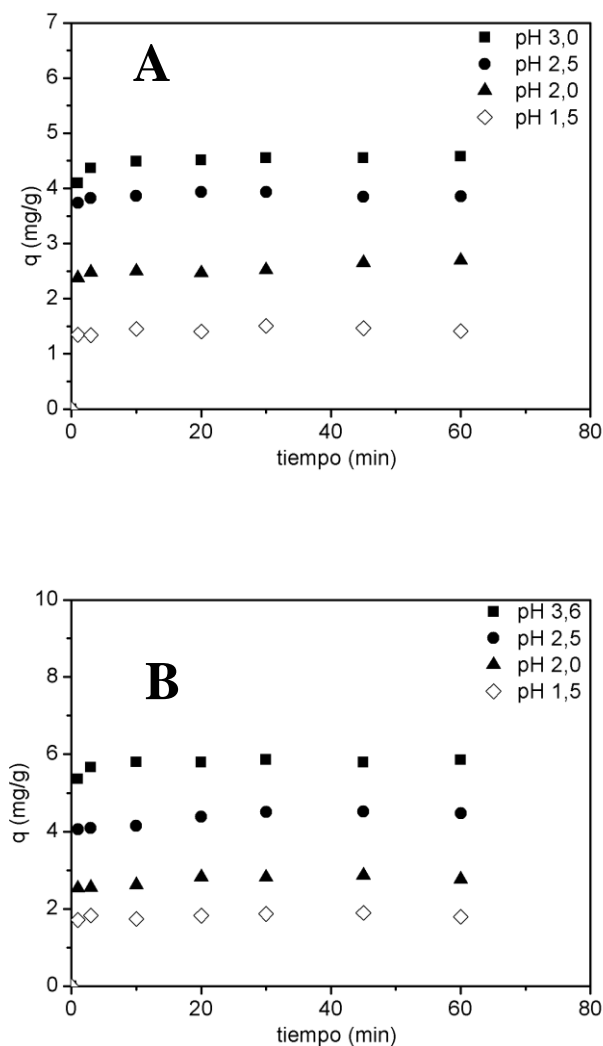
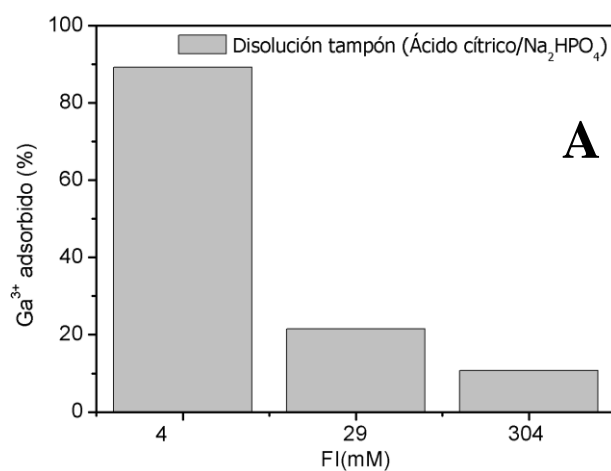


Fig. 4.36 Efecto del pH inicial sobre la adsorción de galio e indio usando MCO1. Condiciones (A): $[Ga^{3+}] = 50 \text{ mg/L}$, $T=25^{\circ}\text{C}$, dosificación de adsorbente = $10,0 \text{ g/L}$, tamaño de partícula $<0,2 \text{ mm}$, 1100 rpm . Condiciones (B): $[In^{3+}] = 60 \text{ mg/L}$, $T=25^{\circ}\text{C}$, dosificación de adsorbente = $10,0 \text{ g/L}$, tamaño de partícula $<0,2 \text{ mm}$, 1100 rpm .

Según la Fig. 4.36, la capacidad de adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} , disminuye alrededor de un 70 y 68 %, respectivamente cuando el pH inicial se modifica a 1,5. Esto puede explicarse teniendo en cuenta cómo evoluciona la densidad de carga negativa de la superficie del material con el pH, y el hecho de que las fuerzas electrostáticas sean las principales responsables del proceso de adsorción, como se concluye en el estudio termodinámico, y como se muestra en los análisis FT-IR, análisis termogravimétrico y de potencial Z. De acuerdo con el análisis del potencial de Z (Fig.4.4 del apartado 4.1 “*Caracterización de adsorbentes*”), un aumento del pH inicial de la disolución origina un incremento en la densidad de carga negativa de la superficie del material, promoviendo la adsorción de cationes (Krishnan y Anirudhan 2008).

○ pH controlado

El estudio a pH controlado se lleva a cabo usando una disolución tampón de Na_2HPO_4 /ácido cítrico. Dependiendo de la cantidad de cada sal, la disolución tampón mantiene el pH en un valor determinado. En el caso del Ga^{3+} , con una mezcla de 20,55 mL de Na_2HPO_4 0,2M y 79,45 mL de ácido cítrico 0,1 M, es posible estabilizar el pH de la disolución a pH 3. En el caso del In^{3+} , con una mezcla de 28,05 mL de Na_2HPO_4 0,2 M y 71,05 mL de ácido cítrico 0,1 M, es posible amortiguar la disolución a pH 3,6 La Fig. 4.37 muestra la capacidad de MCO1 para adsorber Ga^{3+} e In^{3+} , en un medio con pH controlado a lo largo el experimento. Se mide el pH inicial y final en el caso de los estudios de galio e indio: en el caso del galio, el pH inicial se encuentra entre 3 y 2,8 en todos los ensayos y llega a un pH final de 2,8-2,7. Respecto al indio, el pH inicial se encuentra entre 3,6 y 3,5, y se alcanza un pH final de 3,4 en todos los casos. Por ello, se puede considerar que en todos los ensayos el pH se mantiene constante.



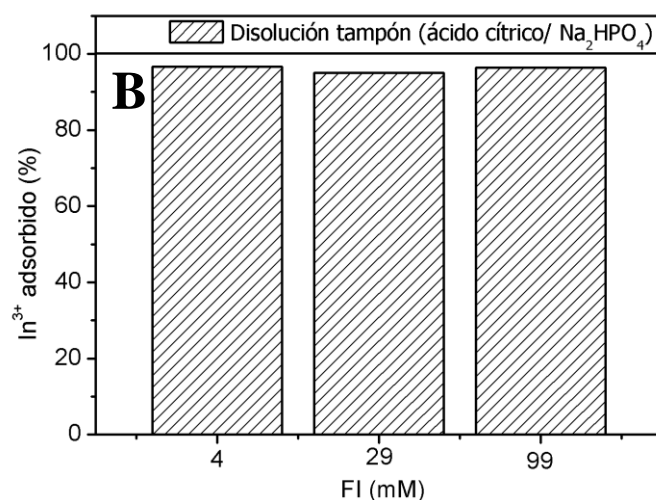


Fig. 4.37 Efecto del pH controlado sobre la adsorción de galio e indio usando MCO1. (A) Ensayos de adsorción de Ga^{3+} . Condiciones: $[\text{Ga}^{3+}] = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 3,0$, $T = 25^\circ\text{C}$, dosificación de adsorbente = $10,0 \text{ g/L}$, tamaño de partícula $< 0,2 \text{ mm}$, 1100 rpm . (B) Ensayos de adsorción de In^{3+} . Condiciones: $[\text{In}^{3+}] = 60 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, dosificación de adsorbente = $10,0 \text{ g/L}$, tamaño de partícula $< 0,2 \text{ mm}$, 1100 rpm .

Como se muestra en la Fig. 4.37, cuando se controla el pH, la capacidad de adsorción en el caso del Ga^{3+} disminuye vertiginosamente en comparación con los ensayos a pH libre, llegando incluso a bajar un 80 %, cuando la fuerza iónica que aporta la matriz en medio tamponado es de 29 mM. En cambio la capacidad de adsorción de In^{3+} del carbón MCO1 se mantiene relativamente constante, puesto que su capacidad disminuye un 5 % cuando la FI de la disolución pasa de 4 a 29 mM. El hecho de que la adsorción de Ga^{3+} disminuya tanto en medio tamponado se debe principalmente a la fuerte fuerza iónica que implica la presencia de la disolución tampón $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{Ácido cítrico}$. A pesar de que la densidad de carga negativa del sólido se mantiene alta con el control del pH, la fuerza iónica de la disolución tampón impide la adsorción de Ga^{3+} en la superficie del adsorbente. Esto es debido a un efecto combinado entre dos fenómenos: las especies catiónicas de una sola carga positiva presente en la matriz (Na^+) apantallan la densidad de carga negativa de la superficie del adsorbente (Purnomo et al. 2018), y a su vez, la presencia de los demás iones independientemente del tipo o número de carga, ya que apantallan la densidad de carga negativa del adsorbente en el seno de la disolución (Wood y Samson 2006; Peng et al. 2017). En el caso del In^{3+} , cuando se mantiene el pH libre y la fuerza iónica es 99 mM (Fig. 4.37) empleando NaCl , la capacidad de adsorción de In^{3+}

disminuye un 54 % a pesar de que la fuerza iónica afecta negativamente al proceso de adsorción, ya que la presencia de otras especies iónicas en la matriz dificultan la movilidad de los iones metálicos en la disolución (Wood y Samson 2006; Peng et al. 2017). Esta diferencia en la adsorción de In^{3+} y Ga^{3+} en medio tamponado es debido a que como se ha comentado anteriormente, los iones Ga^{3+} tienen un mayor carácter catiónico que los iones In^{3+} , de modo que los iones de Ga^{3+} establecen interacciones electrostáticas más fuertes con el adsorbente que los iones In^{3+} , siendo el proceso de adsorción de este ion mucho más sensible a una disminución de las atracciones electrostáticas causadas por la presencia de los iones que constituyen el medio tamponado.

4.2.2.4. Estudio de pre-concentración de Ga^{3+} e In^{3+} .

Para el estudio de la regeneración del carbón MCO1 se emplean las mismas disoluciones ácidas que ya se habían utilizado para la regeneración de los adsorbentes en el caso de los experimentos con cobalto. La primera de ellas fue una disolución ácida de HF (pH 1,5) recirculada de la etapa de síntesis del carbón, en la que se extrajo la plantilla de gel de sílice. Adicionalmente, se emplean para el estudio las mismas disoluciones de HNO_3 (valores de pH de 0,5; 1,0 y 1,5) que en el caso de los experimentos con cobalto. A su vez, cabe tener en cuenta que la recuperación de galio e indio a escala industrial presenta el gran problema de la preparación y pre-concentración de este metal antes de aplicar extracción en fase líquida para su recuperación (Hassanien et al. 2017). Por lo tanto, el objetivo en este punto es concentrar el Ga^{3+} y el In^{3+} adsorbido para facilitar su recuperación mediante extracción u otras tecnologías que se utilizan en la industria. Para alcanzar este objetivo se realizan experimentos disminuyendo el volumen de dilución regenerativa.

Los resultados experimentales se muestran en la Fig. 4.38 expresados en porcentaje de Ga^{3+} e In^{3+} recuperado del anteriormente adsorbido en el estado de saturación. El % de Ga^{3+} e In^{3+} recuperado se calcula aplicando el balance de materia, comparando la concentración de estos cationes en la disolución regeneradora con la diferencia entre la concentración del catión de la disolución antes y después del proceso de adsorción (Ecuación 3.7 del capítulo 3. “*Materiales y procedimiento*”). En base al estudio que se realiza para conocer el tiempo en el que se alcanza el equilibrio en la recuperación de

Co^{2+} (15 minutos), se toman los puntos de este estudio al cabo de una hora para así asegurar que se había alcanzado el equilibrio.

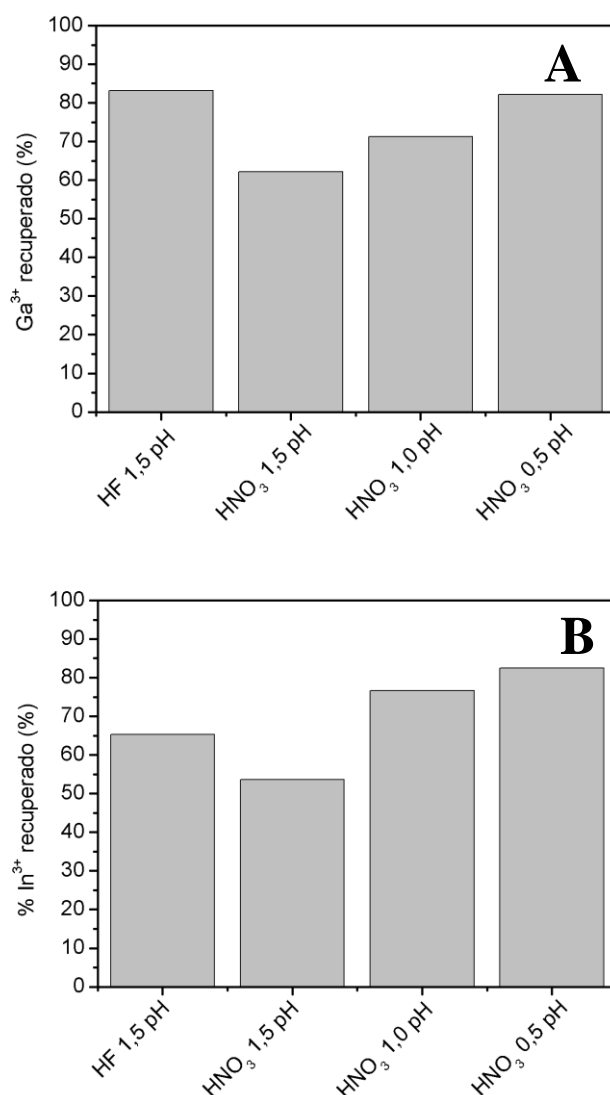
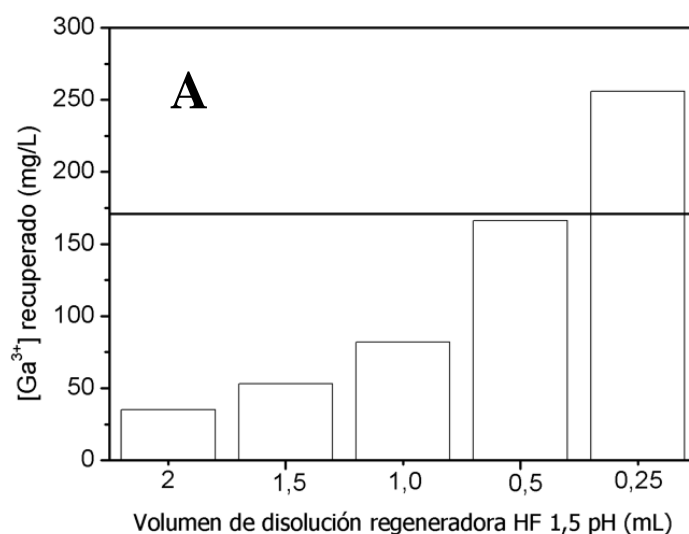


Fig. 4.38 Resultados de la regeneración de MCO1 usando diferentes soluciones ácidas en ensayos de Ga^{3+} (A) e In^{3+} (B). Condiciones (A) y (B): Dosificación de adsorbente = 10,0 g/L, T 25°C, tiempo = 1 hora, 1100 r.p.m.

Como se puede observar en la Fig. 4.38, cuanto menor es el pH, mejor es la regeneración del adsorbente cuando se adsorbe tanto Ga^{3+} con In^{3+} . Si el pH se modifica de 1,5 a 0,5, el In^{3+} recuperado del adsorbente aumenta un 29%, llegando a recuperarse alrededor del 82 % del indio previamente adsorbido en la superficie del adsorbente cuando el pH es 0,5. En el caso del Ga^{3+} recuperado del adsorbente, este aumenta un 20 %, llegando a recuperarse un 83 % del galio previamente adsorbido en la superficie del adsorbente cuando el pH es 0,5. Esto es debido a la densidad de carga superficial del

sólido, tal y como se observa en el análisis potencial de Z (Fig. 4.4): cuando el pH disminuye la superficie del adsorbente tiende a cargarse positivamente y, como consecuencia, los iones de Ga^{3+} e In^{3+} adsorbidos por interacciones electrostáticas en MCO1, son rechazados. La dilución de HNO_3 a pH 0,5 (82 %), recupera un 17 % más indio que la disolución de HF a pH 1,5 de la etapa de eliminación de la plantilla (65 %). De modo que se considera la disolución de HNO_3 a pH 0,5 la óptima para continuar los ensayos de recuperación de In^{3+} . En cambio, en el caso del Ga^{3+} , la dilución de HF permite la mejor regeneración del adsorbente, recuperándose el 83% del Ga^{3+} previamente adsorbido en la superficie del adsorbente. A pesar de que el porcentaje de Ga^{3+} recuperado es similar usando una dilución de 0,5 pH de HNO_3 (82%), se elige la disolución de HF para continuar los ensayos, puesto que su pH no es tan ácido como la dilución de HNO_3 de pH 0,5 y, como consecuencia, el tratamiento es menos agresivo para el adsorbente.

Por lo tanto, se emplea la disolución de HNO_3 a pH 0,5, para el estudio de la concentración de In^{3+} de la corriente de regeneración, y se elige la disolución de HF para continuar los ensayos de concentración de Ga^{3+} . La pre-concentración se realiza llevando a cabo el mismo ensayo de regeneración pero a volúmenes decrecientes de disolución regenerativa. Los resultados de los estudios de concentración se muestran en la Fig. 4.39. El pH inicial y final en ambos experimentos apenas cambia, siendo en torno a 1,5 en el caso de los experimentos de pre-concentración de Ga^{3+} y de 0,5 en caso de los experimentos de In^{3+} .



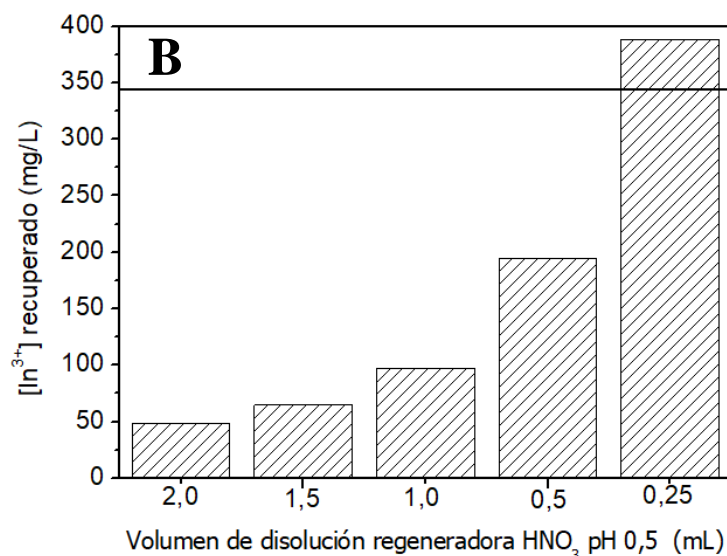


Fig. 4.39 (A) Resultados de la prueba de concentración de Ga³⁺, usando pH HF 1,5 como disolución regenerativa. Masa de adsorbente saturado de Ga³⁺= 20 mg, T 25°C, tiempo = 1 hora, 1100 rpm. (B) Resultados de la prueba de concentración, usando HNO₃ pH 0,5 como disolución regenerativa. Masa de adsorbente saturado de In³⁺= 20 mg, tiempo= 1 hora, T 25°C, 1100 rpm.

Como se muestra en la Fig. 4.39, es posible concentrar el Ga³⁺ recuperado 7 veces, alcanzando una concentración final de 250 mg/L. Esta concentración es suficiente para garantizar su aplicación en la recuperación de galio por extracción con disolventes ya que Puvvada, Yedavalli y Rao recuperaron el 89,7% del galio con esta tecnología, cuando la concentración inicial de galio era de 171 mg/L (Puvvada et al. 1996). En todos los casos excepto en el de menor volumen añadido de disolución regenerativa (0,25 mL), la cantidad de galio recuperado es de 4 mg, por cada g de adsorbente tratado. En el caso de menor volumen de disolución regenerativa, se producen fuerzas entre las partículas de adsorbente que causan su aglomeración, impidiendo que se recupere la misma masa de galio que cuando se trabaja a volúmenes de disolución regenerativa más elevados, puesto que disminuye la superficie de contacto entre las partículas sólidas con galio y la fase acuosa.

En cuanto a la concentración del In³⁺ recuperado 6 veces, alcanzando una concentración de 390 mg/L. Esta concentración es suficiente para garantizar su aplicación en la recuperación de indio por extracción líquido-líquido. Kang et al. (2013) consiguieron extraer y recuperar el 97 % del In³⁺ procedente de una solución ácida (HCl) con una concentración de In³⁺ de 342 mg/L y pH 2,5 empleando una disolución extractiva

de ácido 2-etilhexil fosfónico y mono-2-etilhexileter (PC88A), y posteriormente por electrorrefinado obtienen indio metálico de 99,997 % de pureza, empleando una densidad de corriente de 20 mA/m². A pesar de disminuir la concentración de disolución regenerativa, la masa de In³⁺ recuperada en todos los casos es la misma (4,8 mg por cada g de adsorbente tratado). De modo que, a pesar de trabajar a volúmenes bajos en la recuperación, la difusión de materia o la posible agregación de las partículas en la disolución, no son un impedimento para regenerar el adsorbente.

4.2.3. COMPARATIVA DE LA ADSORCIÓN DE COBALTO, INDIO Y GALIO

Con todos los estudios ensayados en discontinuo, se puede realizar un estudio comparativo del mecanismo de adsorción de los tres metales empleando el mismo adsorbente. La comparación se realiza empleando el mejor adsorbente de los estudiados con anterioridad, que es el carbón mesoporoso sintetizado MCO1.

4.2.3.1. Comparación de isothermas y mecanismo de adsorción.

En primer lugar, se compara la capacidad de adsorción del mejor adsorbente para retener los tres metales. Para ello se compara la capacidad máxima de adsorción y el tipo de isoterma, además del modelo que describe cada isoterma y el mecanismo de adsorción. Esta comparativa se muestra en la Tabla 4.22. Cabe tener en cuenta que estos iones metálicos no pesan lo mismo, con lo que es preciso comparar las capacidades expresadas en “mmol”. No se representan en “*m_{eq}*”, ya que no se trata de una adsorción descrita por una reacción estequiometría, al tratarse de adsorción debida a fuerzas electrostáticas, como se ha visto en el estudio termodinámico previo. Como se ha visto con anterioridad, los iones metálicos son atraídos por fuerzas electrostáticas inducidas por la densidad de carga negativa que tiene la superficie de la adsorbente, causada por los grupos oxigenados deslocalizados (principalmente grupos fenólicos) en la superficie. La conversión de “mg” a “mmol”, se representa en la ecuación 4.25.

$$q\left(\frac{\text{mmol}}{\text{L}}\right) = \frac{q\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)}{PA_i\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \quad (4.25)$$

Donde PA_i (g/mol), es la masa del ion por mol.

Tabla 4.22 comparativa de afinidades de MCO1 a adsorber Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} .

Especie iónica	q(mmol/g)	Tipo de isoterma	Modelo
Co^{2+}	0,076	H-4 (Multicapa)	Doble Langmuir
Ga^{3+}	0,093	H-4 (Multicapa)	Doble Langmuir
In^{3+}	0,078	L-2 (Monocapa)	Sips

Como se puede observar, el adsorbente MCO1 en sistemas monometálicos tiene mayor capacidad para adsorber galio (un 17% más) que para adsorber cobalto e indio. Esto se debe a las diferentes cargas positivas que presenta cada ion, así como al mayor carácter positivo del ion galio frente a los otros dos iones ensayados (Co^{2+} e In^{3+}), lo cual se aprecia en los radios de solvatación de los iones. Los radios de solvatación son 8,26; 8,46 y 9,40 Å respectivamente para In^{3+} , Co^{2+} y Ga^{3+} (Nightingale 1959; Lindqvist-Reis 2000; Pavel et al. 2005). El mayor tamaño del galio en disolución acuosa está relacionado con el mayor carácter iónico del ion, ya que a mayor carácter catiónico, mayor es el radio de solvatación como consecuencia de que establece interacciones más fuertes con las moléculas dipolares de agua presentes en la disolución (Lindqvist-Reis 2000). A su vez cabe tener en cuenta que el ion Co^{2+} tiene una carga positiva menos que los iones In^{3+} y Ga^{3+} , de modo que los iones cobalto establecerían interacciones electrostáticas más débiles que las otras dos especies trivalentes ensayadas. El hecho de que el Ga^{3+} tenga mayor carácter catiónico que el In^{3+} se debe a que el galio tiene en su estructura atómica 18 electrones menos que el indio, y por lo consiguiente la carga positiva del núcleo está menos apantallada en el caso del galio. Esto aporta mayor carácter catiónico del ion, y por lo tanto establece interacciones electrostáticas más fuertes con el adsorbente, ya que el proceso de adsorción de estas especies está regido por este tipo de interacciones. Con lo que se podría concluir que de menor a mayor carácter catiónico, los iones cobalto, galio e indio se pueden organizar de este modo: $\text{Co}^{2+} < \text{In}^{3+} < \text{Ga}^{3+}$, lo cual da lugar a que el carbón activado mesoporoso tenga mayor capacidad de adsorción de galio que de cobalto e indio, debido al mayor carácter catiónico del Ga^{3+} , lo cual le hace más susceptible a interactuar por fuerzas electrostáticas, las cuales rigen el proceso de adsorción de este adsorbente. A su vez, los carbones activados mesoporosos alcanzan mayores capacidades de adsorción de In^{3+} y Ga^{3+} que de Co^{2+} , lo cual es debido a sus cargas positivas, ya que el cobalto tiene dos cargas positivas, mientras que el indio y el galio tres, lo cual permite

a estos dos últimos iones establezcan interacciones electrostáticas más fuertes con el adsorbente que en el caso de los iones Co^{2+} . En todos los casos, el tiempo que tarda en alcanzar el equilibrio es el mismo (15 minutos), debido a que, como se ha comentado anteriormente, las tres especies tienen diámetros de solvatación parecidos y entran libremente al interior de la partícula, porque el diámetro de poro promedio del adsorbente (270 Å) es ampliamente superior al tamaño de estas especies iónicas en disolución.

Las isothermas de adsorción de Co^{2+} y Ga^{3+} ajustan al modelo de Doble Langmuir y son de tipo H-4, lo que indica que en ambos los casos, los iones metálicos se disponen en la superficie del adsorbente en forma de multicapa. En cambio, la isoterma de adsorción de In^{3+} está descrita por el modelo de Sips, y es tipo L-2, lo que demuestra que los iones de indio se disponen en la superficie del adsorbente en monocapa no ideal, con tendencia al modelo de Langmuir ya que, como se vio con anterioridad, el parámetro “ n ” del modelo de Sips, es cercano a la unidad, lo cual establece que, aunque no se trata de una monocapa ideal, se aproxima. Estas diferencias en la distribución del adsorbente pueden ser debidas a sus diámetros de solvatación ya que el indio, que es el que se dispone en monocapa, es el que presenta menor radio; en cambio las otras dos especies, las cuales tienen mayor tamaño en disolución, se disponen de forma más irregular en la superficie siguiendo un patrón en multicapa. El carácter catiónico del ion es el principal causante del reordenamiento de estos iones en superficie, como consecuencia de una atracción electrostática mayor al tener los iones de Ga^{3+} mayor carácter catiónico. Es por ello que, empleado el mismo adsorbente, los iones Ga^{3+} se adsorben en multicapa y los iones In^{3+} no.

4.2.3.2. Comparación de las condiciones óptimas de adsorción para cada especie

Tras los estudios expuestos con anterioridad se pueden establecer las condiciones óptimas para llevar a cabo la adsorción de cada metal, lo cual se representa en la Tabla 4.23. En la tabla 4.24 se resume la influencia de cada variable en el proceso de adsorción de cada especie metálica carbonos mesoporosos activados.

Tabla 4.23 condiciones óptimas de adsorción en carbones mesoporosos para cobalto, galio e indio.

Especie iónica	Cobalto	Galio	Indio
Temperatura (°C)	25	25	25
Dosis de adsorbente (g/L)	12,5	10,0	10,0
Tamaño de partícula (mm)	<0,2	<0,2	<0,2
pH	6,0	3,0	3,5
FI (mM)	2	4	4
Velocidad de agitación (rpm)	1.100	1.100	1.100

Tabla 4.24 influencia de las condiciones sobre la adsorción de cobalto, galio e indio en MCO1.

Aumento de parámetro	Cobalto	Galio	Indio
Temperatura (°C)	Disminuye <5 %	Disminuye <5 %	Disminuye <5 %
pH	Disminuye 70 %	Disminuye 70 %	Disminuye 54 %
Fuerza iónica (mM)	Disminuye 60 %	Disminuye 23 %	Disminuye 68 %
Medio tamponado	Aumenta <8 %	Disminuye 78 %	Disminuye < 8%

En los tres casos, el estudio termodinámico demuestra que el proceso de adsorción de estas especies iónicas en medio acuoso empleando MCO1, es debido principalmente a fuerzas electrostáticas inducidas por la presencia de grupos oxigenados (principalmente fenoles) en la superficie del adsorbente. El hecho de que tanto el pH como la fuerza iónica afecten negativamente el proceso de adsorción en todas las especies iónicas es coherente con esta afirmación, ya que tanto el pH como la presencia de iones en disolución alteran la densidad de carga negativa en superficie, cargándose positivamente la superficie del adsorbente a medida que disminuye el pH como se aprecia en el estudio del potencial Z (Fig. 4.4), expuesto con detalle en el apartado 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”, en

consecuencia, afecta a la fuerza impulsora del proceso, que en este caso son las fuerzas electrostáticas que se establecen entre adsorbato y adsorbente. En el caso de la adsorción del galio, un aumento de la fuerza iónica empleando Na^+ disminuye la capacidad de adsorción un 23 %; mientras que en el caso del cobalto y del indio la disminución llega al 70 %, cuando la fuerza iónica se incrementa a 95-99 mM atribuido a cationes Na^+ . Este efecto tan negativo en la adsorción es debido a que la carga positiva del Na^+ es menor que la de los iones Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} , de modo, que al igual que otros iones de una sola carga positiva, estos se disponen sobre la superficie del adsorbente formando una capa que altera las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y el resto de iones metálicos en disolución (Purnomo et al. 2018). La diferencia del carácter catiónico entre el Ga^{3+} y el Na^+ , es mayor que la que presenta el Na^+ con el In^{3+} y el Co^{2+} ; de este modo el efecto pantalla provocado por el ion Na^+ sobre la superficie negativa del adsorbente, impide más eficientemente la adsorción de los iones de Co^{2+} e In^{3+} que con los de Ga^{3+} , el cual establece interacciones electrostáticas más fuertes que los otros dos iones ensayados.

En cuanto al estudio de cómo influiría el medio tamponado sobre la adsorción, en el caso de la adsorción de Co^{2+} y de In^{3+} el medio no presenta una influencia muy significativa, debido a que se mantiene la fuerza impulsora (fuerzas electrostáticas) al mantenerse el pH, dominando este fenómeno ante el efecto de la fuerza iónica que implica la presencia de iones de la disolución tampón. Por otro lado, en el caso del Ga^{3+} , su capacidad de adsorción disminuye un 78 %; en este caso el efecto de la fuerza iónica prevalece sobre el hecho de que se mantenga el pH, lo que puede ser debido a que HPO_4^- o el ácido cítrico presentes en la disolución tampón interactúen con los iones metálicos Ga^{3+} , impidiendo de este modo que sean adsorbidos. Debido a que los iones Ga^{3+} tienen un mayor carácter catiónico que el In^{3+} , los iones Ga^{3+} establecen interacciones electrostáticas más fuertes, como causa de que tiene menor cantidad de electrones que el ion In^{3+} y una carga positiva más que el ion Co^{2+} , el resto de iones en disolución afectan más a la movilidad de los iones Ga^{3+} que los de Co^{2+} e In^{3+} en la matriz (Wood y Samson 2006; Peng et al. 2017).

El efecto de todas estas variables es debido a que, como se ha comentado anteriormente, la adsorción se debe a las interacciones electrostáticas entre el adsorbato y el adsorbente, de modo que se procede a relacionar la capacidad de adsorción con la

carga superficial que presenta el adsorbente (mV), obtenido del estudio del potencial Z. Esto se muestra en la Fig. 4.40.

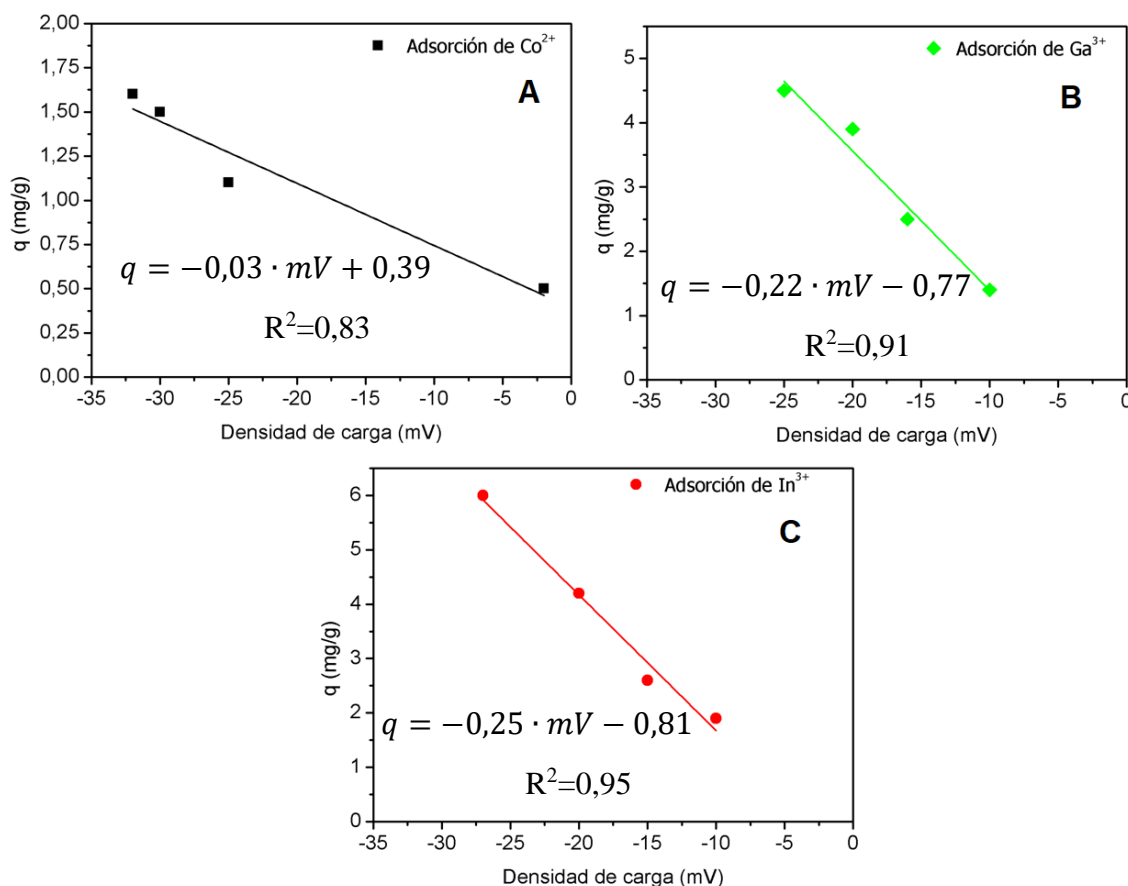


Fig. 4.40 relación entre la capacidad de adsorción y la carga del adsorbente. A) Ensayos de adsorción de Co^{2+} , B) Ensayos de adsorción de Ga^{3+} y C) Ensayos de adsorción de In^{3+} .

En todos los casos la capacidad de adsorción del material y su carga, tienen una relación lineal, aunque en el caso de los ensayos de adsorción de Co^{2+} en MCSG60-A se desvía levemente de la linealidad. Se puede apreciar en primer lugar, que en el caso de la adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} , la pendiente que relaciona la capacidad de adsorción con la carga del adsorbente es más grande, esto es indicativo de que la adsorción de estas dos especies es más sensible a cambios de las cargas superficiales del adsorbente, ya que como se ha comentado anteriormente esto es consecuencia de que tanto el galio como el indio tiene una carga positiva más que el cobalto. En el caso del cobalto y del galio, cuando el valor de carga superficial del adsorbente se encuentra por debajo de -27 y -20 mV, respectivamente, sus capacidades de adsorción disminuyen menos de un 12 %, en cambio en el caso del In^{3+} , cuando el adsorbente tiene una carga de -20 mV, la capacidad

de adsorción del material disminuye un 33 %. El hecho de que la adsorción de In^{3+} sea más sensible que la adsorción de Ga^{3+} , es debido a que el Ga^{3+} establece interacciones más fuertes con el adsorbente que el In^{3+} .

4.2.3.3. Comparación de la recuperación de cada especie

Como se detalla con anterioridad, se emplean diferentes disoluciones ácidas para regenerar el adsorbente (MCO1) y así recuperar las especies adsorbidas en la superficie del sólido. A su vez se realizan ensayos con volumen decreciente de la disolución regenerativa, para concentrar los iones metálicos en la disolución y facilitar su posterior recuperación. En la Tabla 4.25 se muestra, para cada una de las especies iónicas ensayadas, cuál es la mejor disolución regenerativa, el porcentaje que se recupera en cada caso y cuanto se concentra el metal después de reducir 8 veces el volumen de la disolución regenerativa.

Tabla 4.25 comparativa de los ensayos de recuperación de Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} .

Especies iónicas	Disolución regenerativa óptima	% M^{n+} recuperado (%)	Factor de concentración
Co^{2+}	HNO_3 pH 0,5	98	5
Ga^{3+}	HF pH 1,5	83	7
In^{3+}	HNO_3 pH 0,5	82	6

Como se puede observar en la Tabla 4.25, el metal que mejor se recuperara del adsorbente es el Co^{2+} , llegándose prácticamente a su total recuperación. En cambio, solamente se recuperan el 82% del In^{3+} y el Ga^{3+} previamente adsorbidos, aunque en ambos casos se llega a concentrar la especie metálica más que lo que se llega a concentrar el cobalto.

Esto es debido, por una parte, a que las disoluciones iniciales que se han ensayado en los estudios de adsorción-regeneración de Ga^{3+} e In^{3+} son más concentradas que en los de los estudios con Co^{2+} , puesto que, a mayor concentración del ion en el agua a tratar, más cantidad de este metal se adsorbe y, por ende, al regenerar el adsorbente, más se concentra al disminuir el volumen de disolución regenerativa.

Por otra parte, las diferentes capacidades de adsorción también influyen en el grado de concentración: el MCO1 tiene mayor cantidad de Ga^{3+} previamente adsorbido que In^{3+} ; por lo tanto, al regenerarse y disminuir el volumen de disolución regenerativa, el galio llega a concentrarse 7 veces mientras que el indio 6 veces, a pesar de que las disoluciones iniciales de galio y de indio son respectivamente 50 y 60 mg/g. En todos los casos, la disolución regenerativa de menor pH es la que mejor regenera el carbón, con lo que, el pH es el principal causante de la recuperación del metal, ya que como se vio en el estudio del potencial Z, al disminuir el pH, la densidad de carga negativa de la superficie del material disminuye. Esto hace que estas especies se repelan y por lo tanto se recuperen.

4.2.4. ESTUDIO DE ADSORCIÓN DE GALIO EN DISCONTÍNUO: SIMULACIÓN DE AGUA REAL DEL PROCESO BAYER.

El galio, como se ha comentado en el apartado 2. "Introducción", es un elemento escaso y se encuentra en forma de impureza en algunas menas, siendo el proceso Bayer (procesamiento de la bauxita) la principal fuente de obtención de dicho metal estratégico. Cabe destacar que la bauxita es un mineral abundante, compuesto principalmente por minerales hidróxido de aluminio mezclados con hidróxido de hierro y otras impurezas, entre las que se encuentra el galio, representando este el 0,002-0,1 % del peso total de la mena de bauxita. El proceso Bayer es el tratamiento que se le da a la bauxita para obtener el aluminio que contiene, y consiste en disolver la mena en NaOH, seguido de unas etapas de filtrado y cristalización del $\text{Al}(\text{OH})_3$ con alto grado de pureza. Durante este proceso, el galio se recupera de lo que se denomina "Licor Bayer", el cual es una corriente residuo rica en aluminato de sodio (NaAlO_2) (Roosen et al. 2017a).

Para estudiar la capacidad que tiene el mejor adsorbente ensayado para recuperar Ga^{3+} de una matriz semejante a la del proceso en una industria real, se sigue la misma metodología del apartado anterior, con la única salvedad de la disolución a emplear: en este caso se trata de una disolución sintética que trata de simular una corriente acuosa de salida del proceso Bayer, en concreto la del licor Bayer. Esta disolución según bibliografía

presenta una concentración de Ga^{3+} entre 100-300 mg/L y de Al^{3+} de entre 30.000-60.000 mg/L (Roosen et al. 2017a).

En estas condiciones se estudiaron tanto la cinética de adsorción como la regeneración del adsorbente. En este último caso, se utiliza una disolución ácida del HNO_3 a pH 0,5, ya que se trata de la mejor disolución regenerativa de todas las utilizadas. Adicionalmente, se realizan ensayos de pre-concentración, disminuyendo el volumen de disolución regenerativa a la mitad y a un cuarto. En la Fig. 4.41 se representa la cinética de adsorción del Ga^{3+} presente en la simulación del licor Bayer sobre MCO1. Durante la cinética de adsorción el pH se mantiene estable en torno a un valor de 0,9.

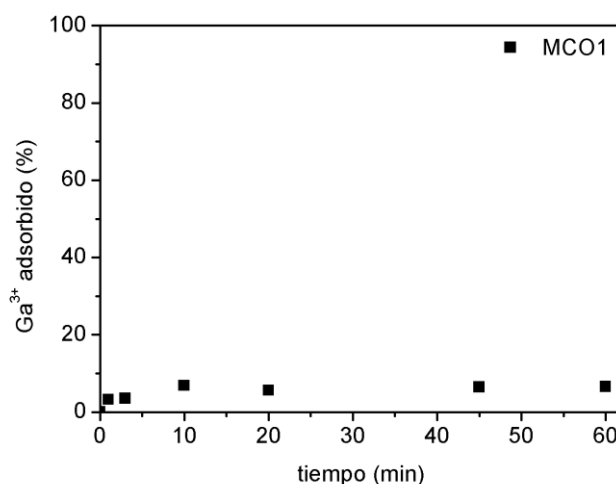


Fig. 4.41 Ensayos de adsorción de Ga^{3+} presente en simulación de licor Bayer, en carbón MCO1. Condiciones de operación: $[\text{Ga}^{3+}] = 130$ mg/L, $[\text{Al}^{3+}] = 35.000$ mg/L $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 0,9$, dosis de adsorbente = 10,0 g/L, tamaño de partícula < 0,2 mm.

Como se puede observar en la Fig. 4.41, la adsorción de Ga^{3+} en una simulación de agua real, disminuye considerablemente, llegando a una capacidad de 0,81 mg/g, que es en torno a un 85 % inferior a la capacidad de adsorción de Ga^{3+} ($q = 6,45$ mg/g) para la misma concentración de Ga^{3+} pero a $\text{pH}_{\text{inicial}} 3,0$ y sin otras especies iónicas en disolución. Esto es debido a que, como se concluyó en los estudios anteriores, la adsorción de cationes empleando MCO1 tiene lugar principalmente debido a fuerzas electrostáticas. Como consecuencia, el proceso se ve afectado en gran medida por el pH (0,9), ya que en este pH, la superficie del adsorbente no tienen tanta densidad de carga negativas (-2 mV) como

cuando el valor de pH es más alto (Peng et al. 2017), así como por la presencia de iones en disolución que compiten con los iones de Ga^{3+} (Krishnan y Anirudhan 2008), los cuales son minoritarios en comparación con la presencia de iones Al^{3+} . De hecho, la concentración de iones Al^{3+} en la disolución es 270 veces superior a la concentración de Ga^{3+} . Cabe destacar a su vez, que la concentración de Al^{3+} disminuye hasta 603 mg/L una vez alcanzado el equilibrio, lo que equivale a un 1,7%, obteniéndose una capacidad de adsorción de aluminio de 29,87 mg/g. En otras palabras, en los 0,020 g de adsorbente, se adsorben 0,02 mg de Ga^{3+} y 598 mg de Al^{3+} , de modo que el adsorbente MCO1, es más propenso a adsorber Al^{3+} que Ga^{3+} . Este hecho demuestra a su vez, que el material carbonoso empleado MCO1, al igual que el resto de adsorbentes empleados, no es selectivo, con lo que habría que modificar su química superficial para mejorar la selectividad a retener Ga^{3+} y la reversibilidad de este material para posteriormente pre-concentrar dicho metal estratégico sin impurezas de otras especies metálicas.

A pesar, de todo lo comentado, la velocidad de adsorción del proceso no se ve afectada, alcanzándose el equilibrio en la adsorción de Ga^{3+} en los 15 primeros minutos. Esto es debido a la gran mesoporosidad del adsorbente, lo cual es coherente con los estudios cinéticos realizados en aguas sintéticas. En la Fig. 4.42 se representa el estudio de la recuperación de Ga^{3+} y Al^{3+} que han sido previamente adsorbidos.

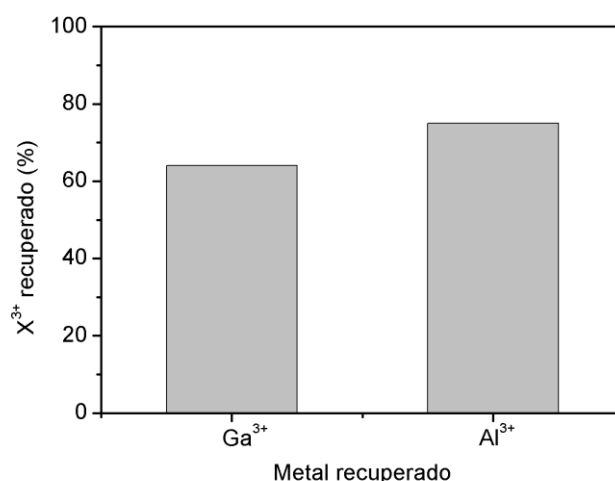


Fig. 4.42 cinética de adsorción de Ga^{3+} presente en simulación de licor Bayer, en carbón MCO1. Condiciones de operación: $[\text{Ga}^{3+}] = 130 \text{ mg/L}$, $[\text{Al}^{3+}] = 35.000 \text{ mg/L}$ $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 0,9$, dosis de adsorbente = 10,0 g/L, tamaño de partícula < 0,2 mm.

Como se puede observar, la recuperación del Ga^{3+} previamente adsorbido y el Al^{3+} , no es del todo efectiva, puesto que se recuperan el 65 % y 75 % respectivamente. Esto puede ser debido a la elevada cantidad de aluminio adsorbida en la superficie del adsorbente, puesto que al desorberse una gran cantidad de estos iones en la disolución, llega un punto en el que disminuye la fuerza impulsora, como causa de que la concentración de estos iones en la disolución en equilibrio es mucho menor que la concentración de la disolución inicialmente. Otra causa podría ser que a pesar de que la adsorción es principalmente fisisorción, debido a la complejidad del adsorbente, existan grupos minoritarios en la superficie del adsorbente que establezcan enlaces químicos difíciles de romper con el Al^{3+} y el Ga^{3+} , siendo por lo tanto irreversibles. La presencia de estos grupos minoritarios en la superficie del carbón es coherente con los resultados obtenidos en el análisis FT-IR del material, en el apartado 4.1. “*Caracterización de materiales*”, que indican la presencia de una elevada variedad de grupos funcionales en la superficie del adsorbente, tratándose de una composición química compleja.

Por otra parte, como se hizo en estudios anteriores, en este caso también se ensaya la recuperación de este metal con volúmenes decrecientes de disolución regenerativa, con la idea de pre-concentrar la muestra. En la Fig. 4.43 se representa para el caso del Ga^{3+} y el Al^{3+} , la relación entre la concentración recuperada de estos metales empleando 2,0 mL de disolución regenerativa, y la concentración de estos metales cuando se baja el volumen de esta disolución a la mitad (1,0 mL) y a un cuarto (0,5 mL).

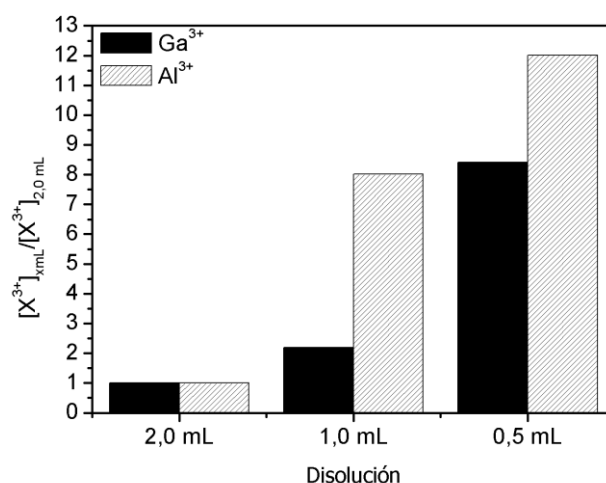


Fig. 4.43 resultados de la prueba de concentración, empleando volúmenes decrecientes de disolución regenerativa.

Disminuir el volumen de disolución regenerativa concentra ambos iones metálicos en la misma disolución, incluso llegando a 12 y 8 veces, respectivamente para Al^{3+} y Ga^{3+} , cuando el volumen de disolución regenerativa se disminuye a la cuarta parte. Este efecto de concentración se ve favorecido en el caso de la recuperación de Al^{3+} , ya que se llega a concentrar hasta un 30 % más que en el caso del Ga^{3+} . A pesar de que se llega a concentrar el Ga^{3+} por este procedimiento, la máxima concentración que se logra es de 43 mg/L, debido a que se adsorbe menos cantidad debido al efecto competitivo de los iones Al^{3+} . El valor de concentración de Ga^{3+} se encuentra lejos de los 171 mg/L necesarios para recuperar este metal de forma eficiente a través de extracción con disolventes (Bautista 2003). Como se ha comentado anteriormente, para poder alcanzar la recuperación del Ga^{3+} de forma eficiente, habría que modificar la superficie del carbón activo de forma que este adsorba Ga^{3+} selectivamente sin adsorber Al^{3+} , de esta forma, al tratarlo con ácido se recuperaría únicamente el Ga^{3+} previamente adsorbido.

4.2.5. ESTUDIOS PREVIOS PARA IMPLANTACIÓN EL LECHO FIJO

En este apartado se detallan las consideraciones previas para llevar a cabo los ensayos en lecho fijo. Teniendo en cuenta que en el lecho se debe trabajar con un carbón granular y no pulvulento, para evitar problemas de fluidodinámica (perdidas de presión elevadas, canales preferenciales y tapones) (Vassilis 2010a, b), se procede a aglomerar el mejor adsorbente (MCO1) con quitosan, a través del método descrito por Sugashini y Begum (2013), y que se muestra en el apartado 3. “*Materiales y procedimiento*”. Dicho material aglomerado se nombra CH-MCO1. Posteriormente se realiza la caracterización del material y varios ensayos en discontinuo para evaluar si el material aglomerado tiene una capacidad de adsorción semejante a la del material sin aglomerar.

4.2.5.1. Caracterización de CH-MCO1

Antes de empezar con los ensayos en discontinuo, es conveniente conocer las diferencias en la química superficial y la estructura del carbón MCO1 sin aglomerar y aglomerado.

- **Caracterización de sus propiedades texturales**

A través de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 , se determina las diferencias en las propiedades texturales entre el carbón aglomerado y sin aglomerar. En la Fig. 4.44 se muestran dichos resultados. En cuanto al estudio de las propiedades texturales del chitosán, este destaca por ser un material no poroso, con un volumen específico muy bajo.

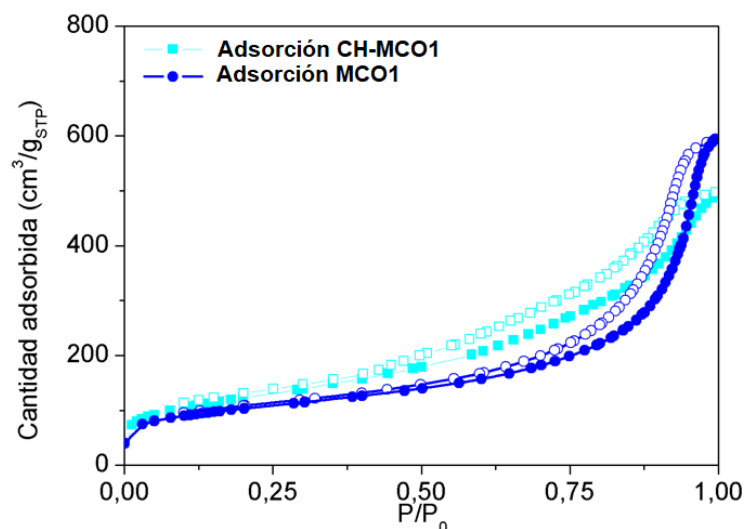


Fig. 4.44 comparativa de isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K del carbón MCO1 sin aglomerar y aglomerado CH-MCO1.

Siguiendo la clasificación establecida por la IUPAC, las isothermas de adsorción para MCO1 aglomerado y sin aglomerar son de tipo IV, lo cual es característico de materiales mesoporosos. Además, ambas describen un ciclo de histéresis, lo cual es indicativo de que se produce condensación capilar por la existencia de mesoporos (Barrett y Joyner 1951). Esto demuestra que la aglomeración de MCO1 sigue manteniendo sus propiedades mesoporosas, debido al tipo de isoterma que describen, y que sigue presentando un ciclo de histéresis claro. En relación a sus ciclos de histéresis, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC y CH-MCO1 describen un tipo H-3, el cual está relacionado con agregados no rígidos de partículas similares a placas, o incluso macroporos que están bloqueados. En cambio, MCO1, debido a la mayor amplitud de sus poros, presentan un ciclo de histéresis de tipo H-2 (b), el cual está relacionado con una mayor amplitud de poros, estructuras de poro complejas, y bloqueo de poros (Thommes et al. 2015).

En la Tabla 4.26 se muestran las características texturales del carbón aglomerado y sin aglomerar, calculadas según el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), aplicando los métodos de corrección descritos en el capítulo 4.1. “*Caracterización de*

adsorbentes”. En esta tabla también aparece la distribución de tamaño de poro estimada por el método BJH-KJS para los adsorbentes mesoporosos. Los resultados se representan en la Fig. 4.45.

Tabla 4.26: características texturales MCO1 y CH-MCO1.

Adsorbente	S_{BET} (m^2/g)	$S_{\text{meso+macro}}$ (m^2/g)	$\bar{D}_{\text{poro}}(\text{\AA})$	V_{meso} (cm^3/g)	V_{Specific} (cm^3/g)
MCO1	365	291	270	0,82	0,89
CH-MCO1	432	404	50 y 150*	0,69	0,77

S_{BET} : área de superficie específica; $S_{\text{meso+macro}}$: superficie mesoporosa y macroporosa; \bar{D}_{poro} : tamaño promedio de poro. *Presenta bimodalidad en su distribución de diámetro de poro.

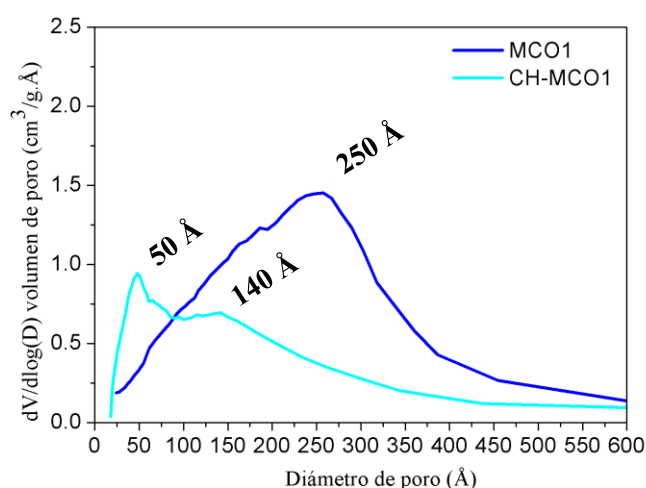


Fig. 4.45: distribución de tamaño de poro de carbones MCO1 y CH-MCO1.

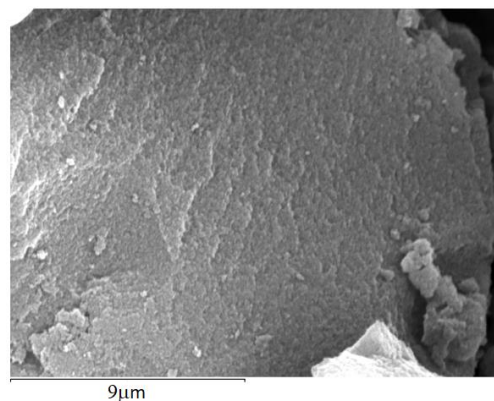
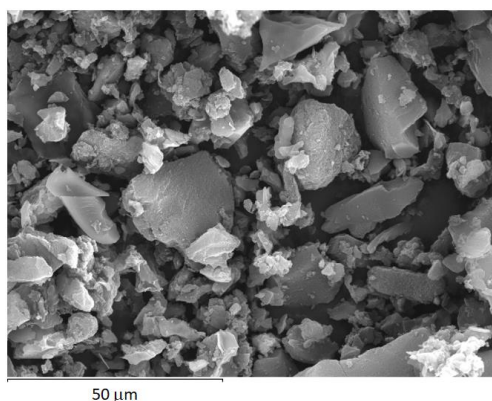
Como se observa en la Tabla 4.26, la aglomeración del carbón MCO1 aumenta la superficie específica un 18 %, como consecuencia de la disminución del diámetro de poro promedio, y origina una bimodalidad en el diámetro de poro promedio, presentando diámetros de poro promedio máximos en torno a 50 y 140 Å, mientras que el carbón sin aglomerar dispone de un diámetro de poro promedio en torno a 250 Å. Esta bimodalidad, es debida por una parte a que, al aglomerarse, las partículas de MCO1 se combinan dando lugar a poros más estrechos en su estructura entre dichas partículas y, por otra parte, a que las propias partículas de chitosán taponan los poros amplios que tienen estas partículas, dando dos distribuciones que se acoplan. Como también se puede observar en

la Fig. 4.45, aunque la aglomeración del carbón MCO1 reduce el diámetro de poro promedio un 80 %, el material sigue presentando una gran mayoría de mesoporos y una elevada amplitud en la distribución de diámetros de poro, lo que sugiere que, en la estructura de ambos, hay poros colapsados entre ellos, como causa de la baja relación de sacarosa y gel de sílice durante la síntesis de MCO1 (Fuentes y Nevskaja 2003). Finalmente, a pesar la disminución del tamaño promedio de los poros, el proceso de aglomeración aumenta la superficie no microporosa del material del 80 al 93 % (ver Tabla 4.26). Este aumento en su superficie específica es causado por la aglomeración de las partículas de MCO1, ya que, fusionadas entre sí, la estructura ofrece mayor superficie de contacto.

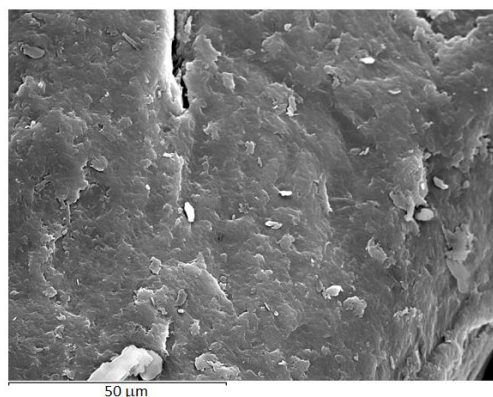
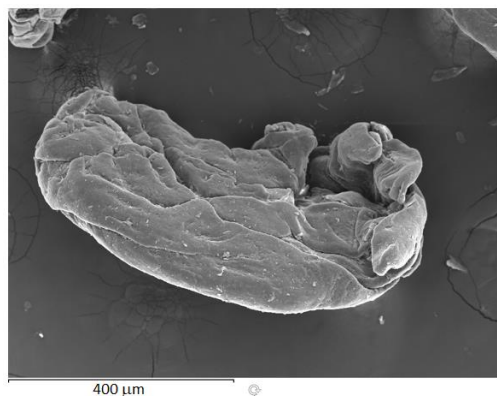
○ Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se lleva a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), como se detalla el capítulo 3. “*Materiales y Procedimiento*”. En la Fig. 4.46 se representa las imágenes SEM del carbón aglomerado y sin aglomerar.

A



B



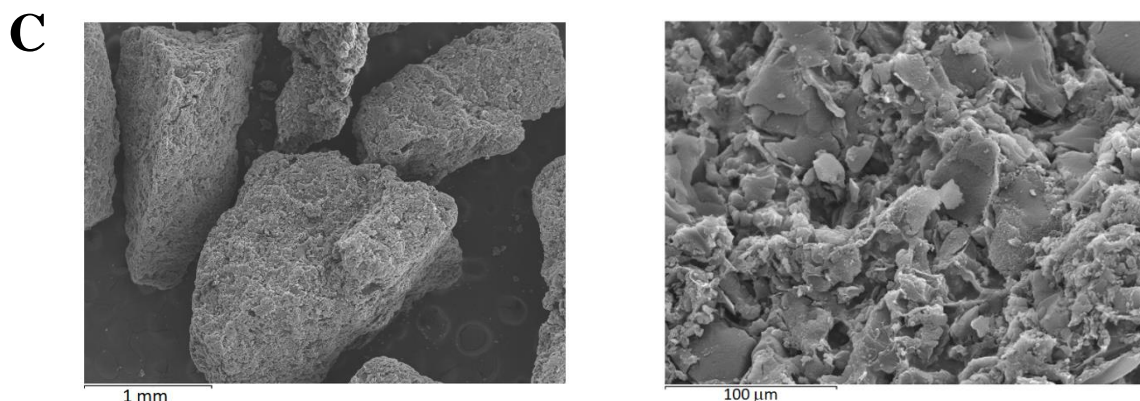


Fig. 4.46: imágenes SEM de A) MCO1, B) Chitosan y C) CH-MCO1.

Se puede apreciar en A) en relación a la imagen C) que, cuando el carbón MCO1 se aglomera, las partículas en forma de escamas del carbón MCO1 se conectan las unas a las otras a través de chitosán, constituyendo una partícula semejante a una esponja. En ambos casos, la estructura es claramente amorfa. En cambio, el chitosan, aunque describe una estructura claramente amorfa, a diferencia del MCO1 y el CH-MCO1, la superficie dispone de escasas rugosidades, lo cual es coherente con los resultados obtenidos en la isoterma de adsorción-desorción de N_2 , la cual muestra que se trata de un material sin porosidad.

- **Caracterización química**

La química superficial de los materiales se estudia a través de tres técnicas diferentes: potencial Z, espectroscopía infraroja (FT-IR) y termogravimetría.

- **Potencial Z**

En la Fig. 4.47 se representa el potencial Z del material aglomerado y sin aglomerar.

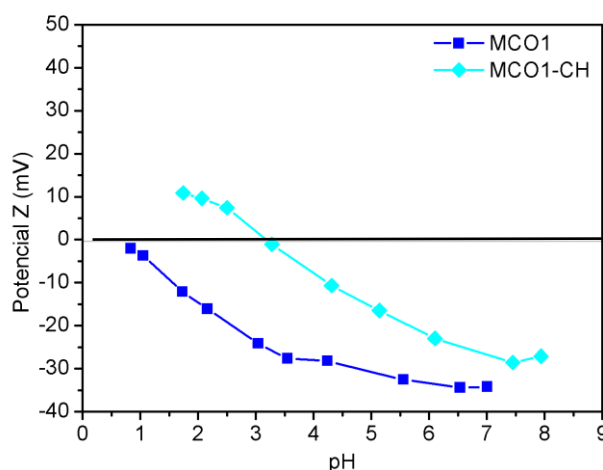


Fig. 4.47: Potencial Z de MCO1 y CH-MCO1.

El material sin aglomerar (MCO1) no presenta punto isoeléctrico en el rango de pH estudiado, puesto que como se comentó en el apartado 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”, la presencia de grupos oxigenados (fenólicos, carboxílicos, carbonílicos, etc) en la superficie del carbón, promueve su acidez, de manera que su superficie está negativamente cargada en un mayor intervalo de pH (su punto isoeléctrico pH_{PIE} es bajo). El punto isoeléctrico de CH-MCO1 se encuentra en 3,4, lo que se debe a que tiene también una densidad de carga negativa considerable, a pesar de que no es tan acusada como en el material sin aglomerar (MCO1). Por lo tanto, a los valores de pH a los que se lleva a cabo la adsorción de Ga^{3+} e In^{3+} (pH de 3,0 y 3,2 respectivamente), el carbón aglomerado tiene su superficie cargada positivamente. Con lo que al aglomerarse con chitosán, el carbón MCO1 pierde acidez en su superficie, pero sigue manteniendo una densidad de carga negativa superficial comparable con los demás carbones activados sintetizados, cuando el pH de la disolución está por encima de 5,5. Finalmente, comentar que el valor del potencial a pH 6 (que es el pH de la corriente de entrada al lecho que contiene cobalto) es de -30 mV para el material MCO1, mientras que el material aglomerado CH-MCO1, lo tiene en torno a -25 mV. Esto es de nuevo indicativo de que, al aglomerarse, el material pierde un poco su acidez

○ FT-IR

La Espectroscopía Infraroja por transformada de Fourier permite conocer en más detalle la naturaleza de los grupos que componen la superficie de un adsorbente. En la

Fig. 4.48 se representan los resultados obtenidos del análisis FT-IR para el carbón MCO1 aglomerado y sin aglomerar.

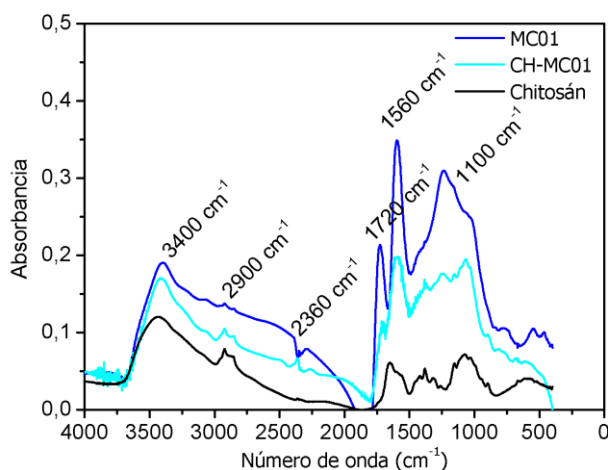


Fig. 4.48: Comparación del espectro FT-IR de MCO1 y CH-MCO1.

En general, MCO1 y CH-MCO1 muestran un espectro FT-IR muy similar, debido a la naturaleza similar que presentan, lo cual demuestra que, a pesar de ser aglomerado, el material MCO1 no pierde su composición química.

Se asigna una banda a 3.400 cm^{-1} a las vibraciones de estiramiento O-H de los grupos hidroxilo del fenol, y también de todo tipo de compuestos que tengan el grupo hidroxilo acoplado a un anillo aromático (Chen et al. 1998). La banda a 2.900 cm^{-1} es debida a grupos aldehídos y aromáticos. La presencia de grupos carboxílicos, se asigna a la banda a 2.360 cm^{-1} mientras que los picos de $1.700\text{--}1.725\text{ cm}^{-1}$ sugieren la presencia de, aldehídos y cetonas (Pakuła et al. 2007). La banda que se observa alrededor de 1560 cm^{-1} se atribuye carboxilos y lactonas (Pretsch et al. 2009) y, finalmente, la banda alrededor de 1.120 cm^{-1} se asocia con la presencia de -CO de grupos carboxilo, y la flexión del -OH en estructuras fenólicas y aromáticas (Hesse et al. 1999). El carbón aglomerado (CH-MCO1) se diferencia del carbón sin aglomerar (MCO1) en primer lugar en que los picos de las bandas de los grupos oxigenados comentados anteriormente, son más pequeños, lo que es indicativo de que la aglomeración provoca una disminución de la densidad de estos grupos en el sólido. Además, la banda a 2.900 cm^{-1} correspondiente a la presencia de grupos aromáticos se intensifica para el carbón aglomerado, lo cual es debido a la presencia de chitosán en su estructura.

Por otra parte, el chitosán no presenta estas bandas, siendo sus bandas características (mucho menos intensas que las de los dos adsorbentes) las correspondientes a 2.900, 1.720 y 1.100 cm^{-1} , las cuales se asocian a grupos OH- acoplados a anillos aromáticos, además de grupos cetona, los cuales forman parte de la estructura del chitosán. La estructura del chitosán se muestra en la Fig. 4.49.

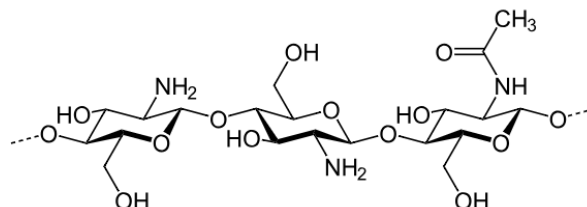


Fig. 4.49 estructura química del chitosán.

○ Termogravimetría

Para conocer de forma cuantitativa la abundancia de estos grupos oxigenados, y discernir cuáles de todos estos grupos son los mayoritarios, se aplica la termogravimetría, la cual se encuentra descrita en el apartado 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”. Los resultados de este estudio se representan de dos formas: TG (Termogravimetría), que representa la pérdida de masa en función de la temperatura, y DTG, la cual consiste en representar la derivada de la TG, es decir, la derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura. En la Fig. 4.50 se representa los resultados de TG de ambos materiales, y en la Tabla 4.27 se representa la pérdida de masa total de cada uno de ellos.

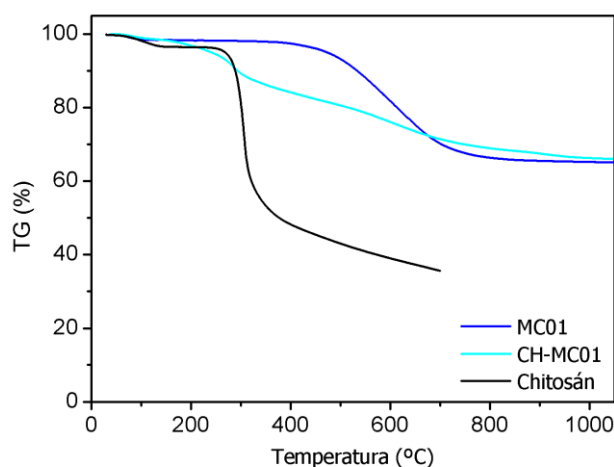


Fig. 4.50: TG comparativa del carbón aglomerado y sin aglomerar.

Tabla 4.27: pérdida de masa de CH-MCO1, MCO1 y chitosán.

Adsorbente	Pérdida de masa total (%)
MCO1	35
CH-MCO1	34
Chitosán	64

Como se puede apreciar en la Tabla 4.27, ambos materiales (MCO1 aglomerado y sin aglomerar) tienen una pérdida de masa semejante, puesto que el material aglomerado sólo pierde un 1% menos de masa, lo que sugiere que la aglomeración no mejora la estabilidad térmica del material. Cabe tener en cuenta que el 20 % del peso de CH-MCO1 es chitosán, ya que durante la síntesis se añade un gramo de chitosán por cada 5 gramos de MCO1. Esto implica que ambos tienen cantidades parecidas de grupos oxigenados en sus superficies, porque la estabilidad térmica es inversamente proporcional a la presencia de grupos oxigenados en su superficie, puesto que estos grupos se degradan con la temperatura (Fanning y Vannice 1993). El chitosán no ofrece ninguna resistencia térmica, ya que a 300 °C, se ha degradado el 64 % de su masa, debido a su composición química, la cual consiste principalmente en una cadena polimérica de monosacáricos acoplados a grupos oxigenados (Ver Fig 4.49). En la Fig. 4.50 se puede apreciar que el carbón aglomerado (CH-MCO1) empieza a perder masa a los 200 °C, sin embargo, el carbón sin aglomerar no, esto se debe a la degradación del material empleado para aglomerar (Chitosán), demostrándose que no ofrece una gran resistencia térmica, como se observa en la representación de la -DTG, la cual se muestra en la Fig. 4.51.

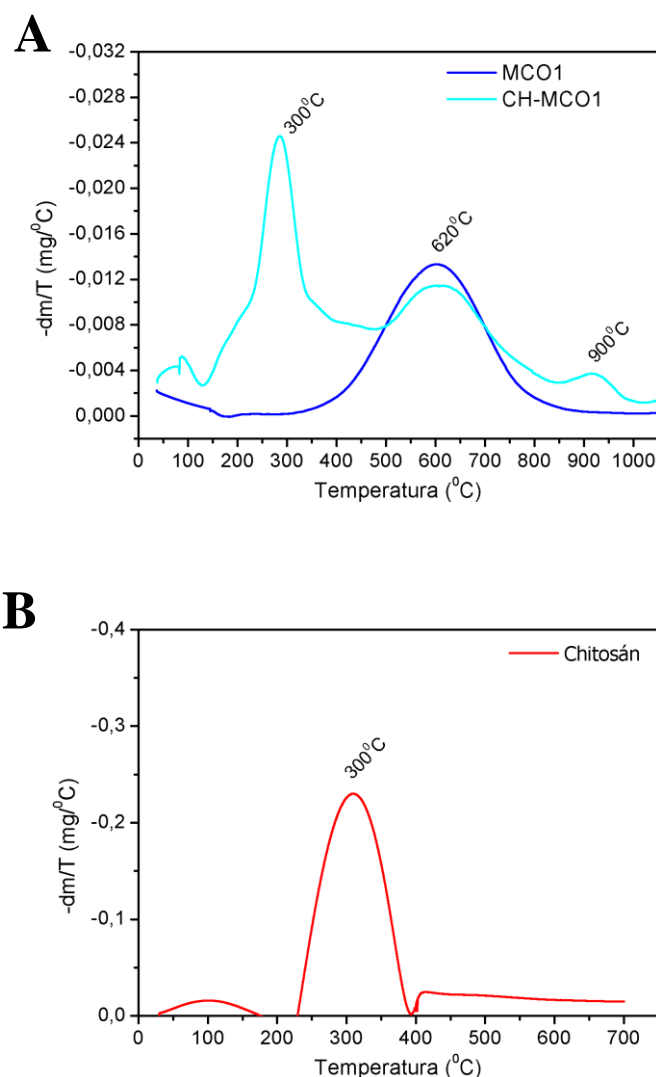


Fig. 4.51: -DTG A) del carbón MCO1 aglomerado y sin aglomerar, y B) Chitosán.

En lo que respecta a la -DTG, como se puede observar en la Fig. 4.51, si se compara el carbón aglomerado con el carbón sin aglomerar, ambos se diferencian en el pico a 300 °C, que aparece como consecuencia de la degradación del chitosán, el cual se descompone a dicha temperatura. El adsorbente CH-MCO1 también presenta un pico a 900 °C, asociado a los monosacáridos que forman la red polimérica del chitosán (Figueiredo 2013). De hecho, la degradación del chitosán implica la pérdida del 16 % de la masa de CH-MCO1, teniendo en cuenta que este material no es estable a esta temperatura. La banda presente a 600 °C en ambos materiales, asociada a grupos fenólicos, es más débil cuando el carbón está aglomerado (CH-MCO1), ya que el chitosán que se usa para aglomerar el carbón no dispone de estos grupos con lo que, al añadirlo, la presencia de fenoles en el carbón disminuye. De hecho, considerando la pérdida de masa de ambos

materiales en la temperatura de descomposición de los grupos fenólicos, se puede determinar que la cantidad de grupos fenólicos es del 35 y el 18 % para los adsorbentes MCO1 y CH-MCO1, respectivamente. Aun así, la mayor pérdida de masa del carbón aglomerado (CH-MCO1), es en la banda característica de degradación de los grupos fenólicos, con lo que sigue existiendo una mayoría de estos grupos en su superficie.

4.2.5.2. Ensayos en “batch” con CH-MCO1

Para implementar este material en lecho fijo, es aconsejable realizar ensayos de adsorción y desorción, para así conocer si tiene buena capacidad para retener dicho ion y regenerarse. En este caso los ensayos se realizaran sobre disoluciones de cobalto.

- **Cinética de adsorción**

En primer lugar, se comparan las cinéticas de adsorción de cobalto en disoluciones acuosas empleando MCO1 y CH-MCO1. Al igual que en los ensayos en “batch” expuestos en este mismo capítulo, cada punto de la cinética se toma por triplicado, para estimar el intervalo de confianza con una *t* de Student del 95 %, como se representa en la Fig. 4.52, la cual muestra el estudio cinético de estos materiales. No se considera el chitosán en el estudio cinético, ya que no ofrece buenas propiedades como adsorbente de Co^{2+} , en comparación con los adsorbentes carbonosos ensayados, como se muestra en la Fig. 4.52. Previamente, se realizaran ensayos de adsorción de Co^{2+} con chitosán, obteniéndose que tiene una capacidad de adsorción en equilibrio de $0,47 \pm 0,02$ mg/g, reteniendo el 28 % del Co^{2+} en disolución, para un tiempo de equilibrio de un día. Para ambos materiales, aglomerado y sin aglomerar, el pH final en el punto de equilibrio de 2,6 y 2,8 para MCO1 y CH-MCO1, respectivamente.

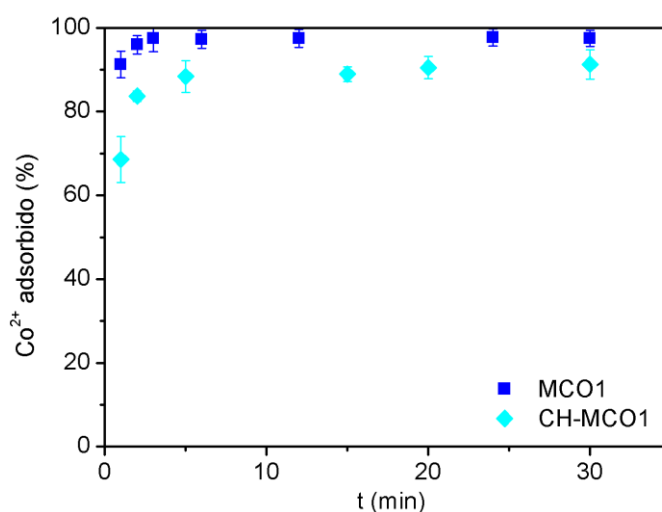


Fig. 4.52 estudio cinético de adsorción de Co^{2+} con MCO1 aglomerado y sin aglomerar. Condiciones: $[\text{Co}^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6$, dosis de adsorbente = $12,5 \text{ g/L}$, tamaño de partícula $< 0,2 \text{ mm}$.

Como se puede apreciar en el estudio cinético, a pesar de la aglomeración, la cinética de adsorción sigue siendo rápida, alcanzándose el equilibrio en 15 minutos, con una capacidad de adsorción de equilibrio similar a la del material sin aglomerar ($1,60 \pm 0,03$ y $1,44 \pm 0,05 \text{ mg/g}$ para MCO1 y CH-MCO1, respectivamente). Esto indica que el hecho de su aglomeración no influye en la capacidad de adsorción del MCO1, ya que la cantidad de cobalto adsorbido disminuye un 8 % para las mismas condiciones, respecto del material sin aglomerar. Esta leve diferencia en sus capacidades de adsorción se debe principalmente a que el CH-MCO1 presenta menos cantidad de carbón activado por gramo de adsorbente que el MCO1 sin aglomerar además de a que, como se ha comentado anteriormente en su caracterización química, su superficie es ligeramente menos ácida que la del carbón sin aglomerar, siendo las cargas de sus superficies -25 y -30 mV respectivamente. Esto está relacionado con el hecho de que hay un poco menos densidad de grupos oxigenados en el carbón aglomerado CH-MCO1, como consecuencia de que está compuesto de carbón MCO1 y quitosán, con lo que la cantidad de fenoles en su superficie por unidad de masa disminuye ligeramente, como se ha apreciado en los ensayos de FT-IR y termogravimetría. El hecho de que ambos tengan una cinética de adsorción de cobalto muy rápida es debido al tamaño de poro promedio de ambos materiales que son 270 y 50 \AA para el MCO1 y CH-MCO1, respectivamente. En ambos casos, el tamaño promedio de poros es mayor que el tamaño del ion de Co^{2+} hidratado, el cual es $8,46 \text{ \AA}$ para $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Pavel et al. 2005). Esto permite que los iones sean

capaces de atravesar los poros y llegar a los centros activos del material sin ningún impedimento estérico, aumentando considerablemente la cinética de adsorción.

○ **Ajuste a modelos cinéticos**

Al igual que en el estudio de adsorción de cobalto con MCO1, los datos se ajustaron a los modelos de Pseudo-segundo orden y Elovich, descritos en el apartado, 5.1. “*Cinética de adsorción*”, del capítulo titulado 2. “*Introducción*”. El modelo cinético de Pseudo-segundo orden supone que el mecanismo del proceso de difusión está controlado por las reacciones de adsorción y no depende de la transferencia de masa durante el proceso global, asumiendo únicamente la etapa de adsorción en los centros activos del adsorbente. Por otro lado, el modelo de Elovich, el cual no considera las etapas de difusión de materia, se emplea con éxito para describir la cinética de adsorción en superficies sólidas que disponen de una elevada variedad de grupos funcionales en su superficie (Yakout y Elsherif 2010). En la Tabla 4.28 se muestran los resultados del ajuste usando MCO1 y CH-MCO1.

Tabla 4.28 Parámetros cinéticos de adsorción de Co^{2+} con MCO1 y CH-MCO1.

Adsorbente	Pseudo-second orden			Elovich		
	q_e $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_2 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	v_0 $\text{g} \cdot \text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$	β $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2
MCO1	1,57	4,40	0,99	-	185,2	0,05
CH-MCO1	1,37	2,91	0,99	$4,43 \cdot 10^{11}$	24,61	0,85

q_e (mg/g): capacidad de adsorción en equilibrio; K_2 (g/mg·min): de velocidad de adsorción de Pseudo-segundo orden; v_0 (g/mg·min): tasa de adsorción inicial y β (g/mg): parámetro relacionado con la cobertura de superficie y energía de activación.

Para el carbón aglomerado y sin aglomerar, los resultados experimentales ajustan el modelo de Pseudo-segundo orden. En cambio los resultados no ajustan adecuadamente el modelo de Elovich, lo que es indicativo de que a pesar de aglomerarse, la superficie del adsorbente sigue conservando esa homogeneidad en su superficie, provocada por la abundancia de grupos oxigenados (Yakout y Elsherif 2010). Esto coincide con los resultados obtenidos del FT-IR y la termogravimetría, puesto que como se demuestra en estos ensayos, a pesar de la gran variedad de grupos que tienen, ambos materiales presentan mayoritariamente grupos fenólicos en su superficie.

○ **Ajuste a modelos difusionales**

Estos modelos describen todas las etapas del proceso de adsorción (difusión de materia externa e interna, y la etapa de reacción química en la superficie del adsorbente) (Jarvie et al. 2005) mientras que los modelos cinéticos descritos anteriormente describen únicamente la etapa de adsorción en los centros activos del adsorbente. Por lo tanto, los modelos difusionales de Bangham, y de Weber y Norris (Ecuaciones 2.6, 2.7 y 2.8 de la introducción) se emplean para conocer la etapa limitante del proceso.

Al igual que en el caso de la adsorción de cobalto sobre MCO1, las ecuaciones 4.5, 4.6 y 4.7 permiten obtener los parámetros difusionales para la adsorción de Co^{2+} en CH-MCO1. Estos se encuentran representados en la Tabla 4.29., en la cual $t_{1/2}$ (min) es el tiempo en el que tarda en alcanzar el 50% de la capacidad máxima, h (mg/g.min) es la velocidad inicial de retención, es decir, la constante cinética en el momento inicial y \bar{D} (cm^2/min) es la constante de difusión global.

Tabla 4.29 resultados de parámetros difusionales para ensayos de adsorción de Co^{2+} MCO1 aglomerado y sin aglomerar.

Adsorbente	$t_{1/2}$ (min)	h (mg/g.min)	$\bar{D} \cdot 10^3$ (cm^2/min)
CH-MCO1	0,25	5,46	1,20
MCO1	0,12	35,5	2,4

Cabe destacar que, aunque se aglomere el carbón con chitosán (CH-MCO1), esté sigue ofreciendo valores bajos de $t_{1/2}$ y valores de \bar{D} y h característicos de adsorbentes que ofrecen cinéticas rápidas de adsorción y que no ofrecen resistencia de difusión de materia. En cambio, sí que se aprecia que la difusión de materia interna está más favorecida en el carbón activado sin aglomerar, puesto que al aglomerarse el valor de $t_{1/2}$ se duplica, lo cual es debido a que al aglomerar el carbón el diámetro de poro promedio disminuye un 80 % y la banda de distribución de diámetro se hace más amplia, dando un amplio espectro de tamaños de poro, como se observa en la caracterización textural del material aglomerado.

▪ Modelo de Bangham

El modelo de Bangham permite conocer si el proceso global está controlado por la difusión de materia intraparticular, es decir, a través de los poros del sólido (Yakout y Elsherif 2010). En la Fig. 4.53 se muestra el ajuste gráfico de este modelo para los ensayos con el material aglomerado y sin aglomerar.

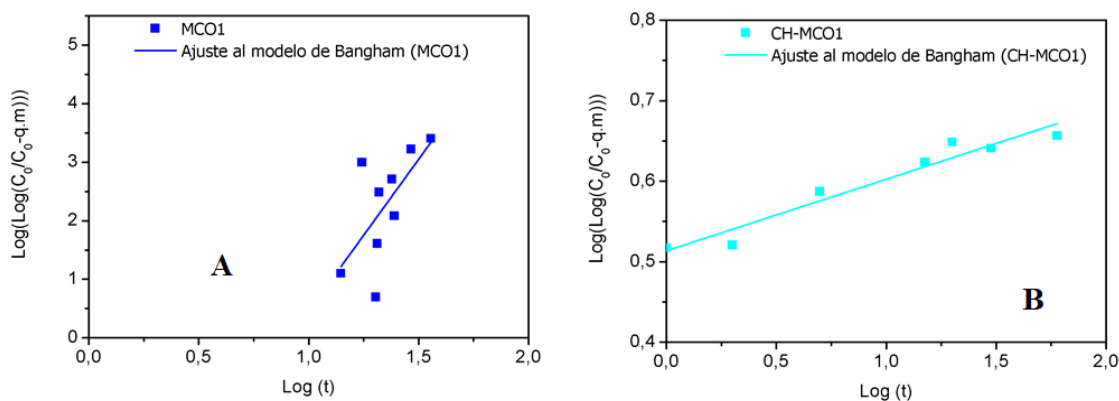


Fig. 4.53 Ajustes al modelo de Bangham a la adsorción de cobalto con MCO1 (A) y CH-MCO1 (B).

Como se muestra en la Fig. 4.53 el modelo Bangham no ajusta los datos experimentales obtenidos en la adsorción de cobalto con los adsorbentes MCO1 y el mismo aglomerado con quitosan (CH-MCO1) (R^2 de 0,12 y 0,86 respectivamente). Esto es indicativo de que a pesar de aglomerar el material, y por lo tanto disminuir el tamaño de poro promedio del material, la difusión de materia sigue sin ser la etapa limitante del proceso global (Yakout y Elsherif 2010). El ajuste del material aglomerado es mejor que el de sin aglomerar, lo cual resulta lógico debido al estrechamiento de los poros durante el proceso de aglomeración.

▪ Modelo de Weber y Norris

Como se comenta en el apartado 5.1. “*Cinética de adsorción*” del capítulo 2. “*Introducción*”, el modelo de Weber y Norris es un modelo de difusión que aporta detalles de los procesos de difusión de materia externa e interna del sistema. De acuerdo con este modelo, la representación gráfica de la capacidad de adsorción frente a la raíz del tiempo debe ser lineal si la difusión intrapartícula es limitante en el proceso de adsorción y si estas líneas pasan por el origen, entonces la difusión intrapartícula es la etapa limitante (Weber y Morris 1963). En la Fig. 4.54 se representa de forma gráfica el

ajuste a este modelo para la adsorción de Co^{2+} empleando MCO1 y para el mismo material aglomerado.

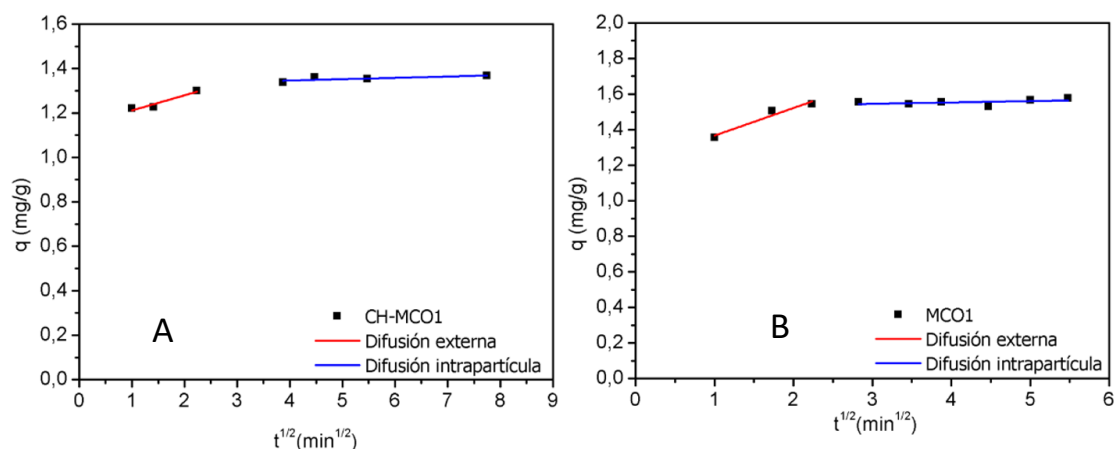


Fig. 4.54 ajuste al modelo de Weber y Norris para la adsorción de cobalto en MCO1 (A) y CH-MCO1 (B).

Como se puede observar en la Fig. 4.54 los ajustes de ambos adsorbentes no tienen al origen de ordenadas, lo cual es indicativo de que la difusión de materia interna no es la etapa limitante del proceso de adsorción de cobalto, ya que el diámetro de hidratación del Co^{2+} es 8,46 Å (Pavel et al. 2005), mucho menor que los diámetros promedio de poro 270 y 50 Å para el MCO1 y CH-MCO1, respectivamente. Este resultado coincide con el hecho de que la cinética de adsorción de cobalto en CH-MCO1 sea rápida, a pesar de estar el material aglomerado. El modelo difusional de Bangham corrobora estos resultados.

De este estudio se puede concluir que la aglomeración del material no provoca diferencias en la etapa controlante del proceso.

4.2.5.3. Isoterma de adsorción de Co^{2+} en CH-MCO1.

En la Fig. 4.55 se representa la comparativa de las isotermas de adsorción de Co^{2+} empleando MCO1 y CH-MCO1 como adsorbentes. En ambos casos, el pH inicial está en torno a 6,0, y se alcanza un pH final de 2,6 y 2,8 para la adsorción de Co^{2+} en MCO1 y CH-MCO1, respectivamente.

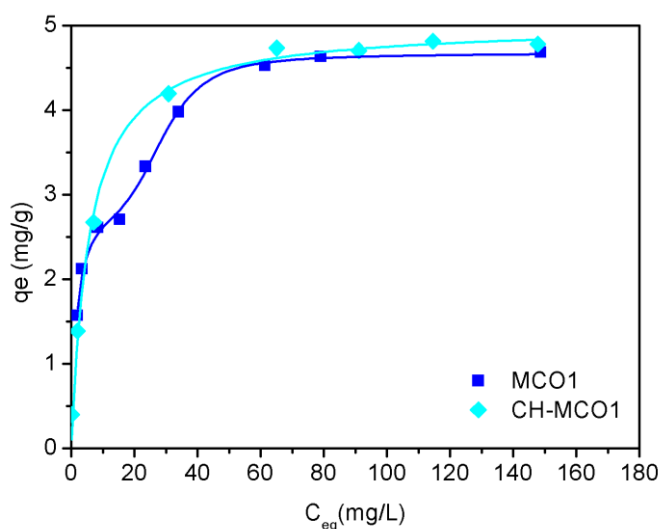


Fig. 4.55 isoterma de adsorción de cobalto usando carbón MCO1 sin aglomerar y aglomerado. $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}}=6,0$, dosis de adsorbente= 12,5 g/L, tamaño de partícula $<0,2$ mm.

Considerando la clasificación establecida por Giles et al. (1960), los resultados experimentales de adsorción de cobalto empleando MCO1, muestran una isoterma de adsorción tipo H-4, característica de una disposición en multicapa, y relacionada con una alta afinidad entre adsorbato y adsorbente, causada por la presencia de grupos fenólicos en la superficie de este adsorbente. Esto ocasiona que se reordenen los iones de cobalto adsorbidos sobre su superficie. En cambio, al aglomerarse, describe otro tipo de isoterma, siendo esta de tipo L-2, tipo Langmuir o monocapa, parecida a la del adsorbente MCSG60-B, debido a que hay un aumento continuo de la capacidad de adsorción. El hecho de MCO1 describa multicapa y el adsorbente CH-MCO1 no, es debido a que este último tiene menos grupos fenólicos en su superficie, los cuales son responsables de la reordenación del cobalto previamente adsorbido. El material CH-MCO1 tiene una capacidad máxima de equilibrio ligeramente superior (2 %) a la del material sin aglomerar (MCO1), pero este incremento se encuentra dentro los márgenes del intervalo de confianza para el material aglomerado (4,5 %), con lo que se podría concluir que la aglomeración sobre la capacidad de adsorción del material es despreciable.

Según Giles et al. (1960), los modelos adecuados para una isoterma L-2 son: Langmuir (1917), Tóth (1994), Sips (1950) y Redlich y Peterson (1959). Por otro lado, los modelos de Doble Langmuir y Freundlich podrían describir una isoterma H-4. En la

Tabla 4.30 se muestra los parámetros de ajuste a cada uno de estos modelos de las isothermas de adsorción de MCO1 y CH-MCO1, los cuales, clasificados por cada uno de los modelos usados, son los siguientes:

- Modelo de Freundlich: K_F (L/mg) y n_F son parámetros característicos del modelo de Freundlich, y el valor $1/n_F$ es una constante empírica asignada que depende de la fuerza del proceso de adsorción y la heterogeneidad de superficie.
- Modelo Doble Langmuir: q_{sat1} y q_{sat2} (mg/g) representan la capacidad máxima de adsorción para la primera y la segunda capa, respectivamente, K_I (L/mg) indica la afinidad entre adsorbato y adsorbente en la primera capa y finalmente, A y B son constantes características de este modelo,
- Modelo de Langmuir: q_{sat} (mg/g) es la capacidad de equilibrio, b_L (L/mg) una constante relacionada con la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato (Langmuir 1917).
- Modelo de Sips: b_S (L/mg) y n son constantes empíricas; n_F es un parámetro relacionado con la heterogeneidad de la superficie (Sips 1950).
- Modelo de Redlich y Peterson: K_R y a_R son constantes empíricas (L/mg); g es un exponente adimensional con valores entre 0 y 1 (Redlich y Peterson 1959).
- Modelo de Tóth: τ (adimensional) es un parámetro empírico, característico de la heterogeneidad del sistema; a (mg/L) y K_T (L/mg) son parámetros empíricos que asumen valores característicos en función del sistema adsorbato-adsorbente (Tóth 1994).

Tabla 4.30 parámetros de ajuste de modelos a isotermas de adsorción de cobalto en MCO1 y CH-MCO1.

CH-MCO1							
Langmuir		Tóth		Sips		Redlich-Peterson	
q_{sat} (mg/g)	5,02	K_T (L/mg)	4,60	q_{sat} (mg/g)	7,52	K_R (L/mg)	1,07
b_L (L/mg)	0,18	a_t (mg/L)	4,99	N	1,21	a_R (L/mg)	0,21
R^2	0,98	τ	0,99	b_s (L/mg)	0,15	G	0,98
		R^2	0,98	R^2	0,99	R^2	0,98

MCO1			
Double-Langmuir		Freundlich	
q_{sat1} (mg/g)	3,04	K_F (L/mg)	1,56
K_1 (L/mg)	0,59	n_F	4,19
q_{sat2} (mg/g)	1,65	R^2	0,86
A	$2,15 \cdot 10^{-7}$		
B	3,54		
R^2	0,99		

En primer lugar, los resultados experimentales de adsorción de cobalto en MCO1 se ajustan adecuadamente al modelo de Doble Langmuir, que considera que el adsorbato se localiza en la superficie del adsorbente siguiendo una disposición de "múlticapa". Esto es característico de adsorbentes con alta afinidad al adsorbato, lo cual podría deberse a la elevada presencia de grupos fenólicos en la superficie de MCO1 (Barczak et al. 2015). En cambio, al aglomerarse este carbón, pierde esta propiedad y no forma multicapa, siendo el modelo de Redlich-Peterson el que mejor ajusta los resultados experimentales

del carbón activado sin aglomerar. Esto es consecuencia de la disminución de la cantidad de grupos fenólicos en su superficie debido a la aglomeración de este material. Es por ello que se concluye que la aglomeración del carbón activado MCO1 aporta al adsorbente mayor diversidad química, ya que el modelo de Redlich Peterson, es característico de adsorbentes con una superficie química con amplia variedad de grupos. Esto concuerda con lo obtenido en el análisis FT-IR y TG, el cual muestra que el carbón MCO1 tiene principalmente grupos fenólicos, mientras que el adsorbente CH-MCO1, además de fenoles, dispone en su composición de monosacáridos, aportados por el chitosán que se ha usado para la aglomeración.

4.2.5.4. Estudio de ciclos sucesivos de adsorción-desorción.

En este apartado se procede a evaluar la capacidad de adsorción del material tras cinco ciclos sucesivos de adsorción-desorción, para así analizar la estabilidad de sus propiedades como adsorbente. Entre cada experimento se lava el adsorbente con agua mili-Q ultra pura y se seca, para de esta forma se garantizar que en los estudios de regeneración todo el metal recuperado haya sido previamente adsorbido. En la Fig. 4.56 se muestra el porcentaje de cobalto adsorbido y recuperado en ciclos sucesivos empleando CH-MCO1 como adsorbente. En cuanto a la evolución del pH, durante la adsorción, el pH inicial es en torno a 6,0, y se alcanza un pH final de 2,8; durante los ensayos de regeneración el pH inicial y final no varía y está en torno a 0,5.

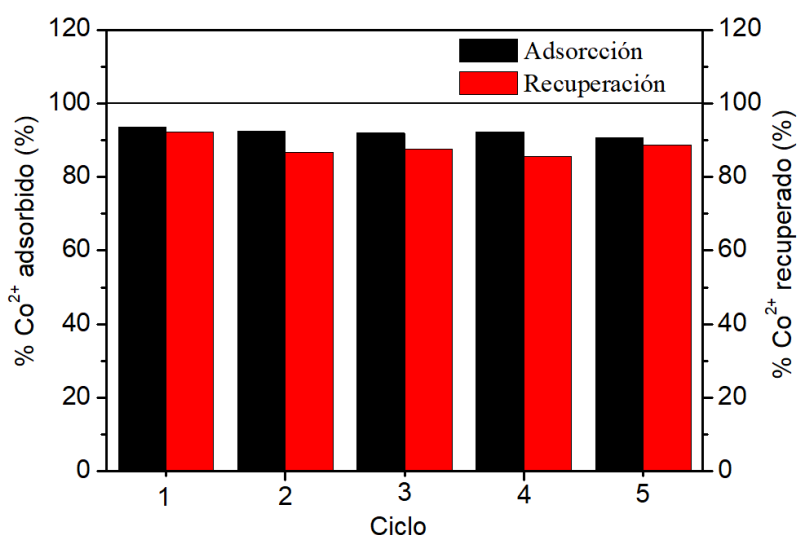


Fig. 4.56 resultados de ciclos sucesivos de adsorción-desorción de cobalto en CH-MCO1. $[Co^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $pH_{\text{inicial}} = 6$, dosis de adsorbente = $12,5 \text{ g/L}$, tamaño de partícula $< 0,2 \text{ mm}$, disolución regenerativa = HNO_3 a $pH 0,5$ (Volumen de disolución regeneradora 2 mL).

Como se muestra en la Fig. 4.56, el porcentaje de cobalto adsorbido no varía en los ciclos sucesivos de adsorción-desorción, ya que la diferencia entre el primer ciclo y el quinto es de apenas un 3%, y el porcentaje de cobalto recuperado varía menos de un 4 %. En lo que respecta a la capacidad de adsorción, se puede considerar un valor constante de $1,47 \pm 0,05$ mg/g (3,4 %).

Por otro lado, se puede considerar que la regeneración del material empleando HNO_3 a pH 0,5 es prácticamente completa, puesto que la capacidad de adsorción de cobalto del material apenas se ve afectada. Esta adsorción prácticamente completa es consistente con el hecho de que la adsorción sea debida principalmente a fuerzas electrostáticas, puesto que estas interacciones son más leves y reversibles (Yu et al. 2012). En cambio, a pesar de que la capacidad se pueda considerar constante, ya que disminuye menos que el intervalo de confianza, se puede apreciar una leve tendencia decreciente. Esto está relacionado con las eficiencias de regeneración del material, las cuales, aunque cercanas, no son completas, puesto que el porcentaje de cobalto regenerado es del 92 % en el primer ciclo, y en el quinto ciclo disminuye un 4 %, como consecuencia de que parte del cobalto adsorbido sobre la superficie no es recuperado. Esto se debe a la leve presencia de grupos que establezcan con el cobalto enlaces más fuertes, estableciendo adsorción irreversible.

4.3. ESTUDIOS EN LECHO FIJO

A pesar de que las isotermas de adsorción permiten evaluar las propiedades como adsorbente de un material, a escala industrial se opera en lecho fijo. Es por ello que es conveniente realizar experimentos en lecho fijo para analizar la posible implantación del proceso de adsorción a escala industrial. Con dicho objetivo se procede a evaluar la fluidodinámica del sistema y realizar el modelado del mismo.

En primer lugar, se construye la columna en base a estudios llevados a cabo por Vassilis (2010), en relación al escalado y la implantación en laboratorio de sistemas de lecho fijo. Durante estos ensayos, los autores concluyeron que, para el correcto funcionamiento del lecho desde el punto de vista fluidodinámico, este debe cumplir una serie de factores de forma, los cuales se representan en la Tabla 4.31. En la Tabla 4.32 se

representan los valores escogidos en el diseño de la columna, junto con los factores de forma correspondientes a cada diámetro de partícula utilizado en los ensayos.

Tabla 4.31: factores y relaciones a considerar en el diseño de una columna de adsorción (Vassilis 2010a, b).

Relación de parámetros	Factor de forma
d_p/D_{INT}	$<0,1$
Z/d_p	$>50-150$
Z/D_{INT}	≥ 5

Donde D_{INT} (mm) es el diámetro interno de la columna de adsorción, Z (mm) es la longitud de la columna, d_p (mm) es el diámetro de partícula que forma el lecho.

Tabla 4.32: valores de diseño de la columna y factores de forma que corresponden con el diseño apropiado del lecho.

Tamaño de las partículas (mm)	Z (mm)	D_{INT} (mm)	d_p/D_{INT} $<0,1$	Z/d_p >150	Z/D_{INT} ≥ 5
2,00-1,18	450	20	0,08	283	22
1,18-0,71			0,05	479	
0,71-0,56			0,03	708	

***Nota:** el diámetro de partícula considerado para los cálculos es un promedio del intervalo de tamaños de partícula que componen el lecho.

En todos los casos, se cumplen los criterios estipulados por los estudios de Vassilis (2010), con lo que el diseño de la columna se podría considerar el idóneo para evitar la formación de tapones o canales preferenciales que dificulten el estudio de la adsorción en lecho fijo. Se obtienen esos valores del intervalo entre el amplio rango estipulado por el factor de forma, como consecuencia de las medidas comerciales de las piezas de vidrio que componen la columna. En la Fig. 4.57 se representa de forma esquemática el diseño de la columna de adsorción.

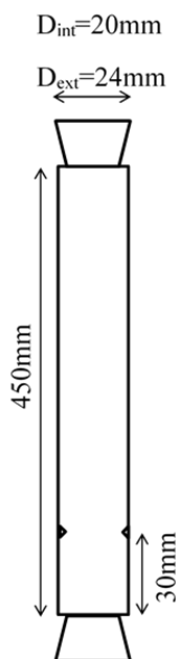


Fig. 4.57 diseño de la columna de adsorción (Vassilis 2010a, b).

Donde D_{EXT} (mm) y D_{INT} (mm) son el diámetro externo e interno de la columna, respectivamente. Como se puede observar, en el diseño en los 30 mm de comienzo del lecho, se trata de un volumen hueco que no se rellena, de esta forma, se garantiza que el flujo esté desarrollado para cuando la corriente de entrada entre en contacto con el adsorbente (Vassilis 2010a, b).

En los estudios de adsorción en lecho fijo realizados se evalúa la influencia de las condiciones de operación, en concreto la concentración inicial de cobalto, el caudal volumétrico, la masa de adsorbente y el tamaño de partícula sobre las curvas de rotura. La curva de rotura permite evaluar la adsorción del cobalto en el lecho, considerando el tiempo de rotura ($t_R(\text{min})$) como el tiempo en el que la concentración de cobalto a la salida del lecho es el 10 % de la concentración de cobalto en el agua a tratar, y el tiempo de saturación el tiempo ($t_S(\text{min})$) en el que la concentración de cobalto en la corriente de salida es el 95 % de la concentración en el agua a tratar (Aziz et al. 2014). La influencia de la concentración de cobalto en la corriente de entrada se estudia para unos valores de 10 a 40 mg/L, porque estos permitirían medir este parámetro a través absorción atómica implicando diluciones muy bajas; en caso de trabajar a mayores concentraciones, habría que aplicar mayores diluciones y por lo tanto aumentaría el error de medida, ya que el calibrado del equipo para la medición de cobalto es lineal entre 0 y 20 mg/L de cobalto

en disolución acuosa. En cuanto a la masa de adsorbente, se trabaja entre 2,5 y 10 g, lo cual implica un amplio rango de longitudes de lecho, siendo esta de 3 y 15,2 cm, para 2,5 y 10 g de adsorbente en el lecho, respectivamente. Los caudales volumétricos ensayados se encuentran entre 10 y 50 mL/min; no se trabaja a menor volumen puesto que, de lo contrario, no se podría recoger muestra suficiente para la correcta medida mediante absorción atómica de cada tiempo, ya que este equipo requiere de al menos 1,5 mL de muestra para la medición adecuada de la concentración de dicho metal. Los tamaños de partícula empleados van desde 2,00-1,18 a 0,71-0,56 mm, tamizados según la norma ISO-3310.1, y manteniendo el factor de forma ($d_p/D < 0,1$) para el correcto diseño del lecho de adsorción (Vassilis 2010a, b). Las condiciones de operación que se llevan a cabo en cada experimento se detallan en la Tabla 4.33.

Tabla 4.33: condiciones de operación de los experimentos en lecho fijo para adsorber Co^{2+} empleando CH-MCO1 como adsorbente.

Ensayo	$[\text{Co}^{2+}]_{\text{entrada}}$ (mg/L)	$M_{\text{Adsorbente}}(\text{g})$	L (mm)	Q (mL/min)	$D_p(\text{mm})$
Variación de la concentración de entrada.	10	5	7,5	20	2,00-1,18
	20	5	7,5	20	2,00-1,18
	30	5	7,5	20	2,00-1,18
	40	5	7,5	20	2,00-1,18
Variación de masa de adsorbente (*).	20	2,5	3,0	20	2,00-1,18
	20	5,0	7,5	20	2,00-1,18
	20	7,5	10,5	20	2,00-1,18
	20	10,0	15,2	20	2,00-1,18
Variación del caudal volumétrico.	20	10	15,2	20	2,00-1,18
	20	10	15,2	30	2,00-1,18
	20	10	15,2	50	2,00-1,18
Variación del tamaño de partícula (**).	20	2,5	3	20	2,00-1,18
	20	2,5	3	20	1,18-0,71
	20	2,5	3	20	0,71-0,56

(*) Las masas de adsorbente referidas, 10,0; 7,5; 5,0 y 2,5 g corresponden a las longitudes de lecho de 15,2; 10,5; 7,5 y 3,0 cm, respectivamente.

(**) Para tamaños de 1,18-0,71 y 0,71-0,56 mm las longitudes de lecho correspondiente son en torno a 3,5 cm.

Dos parámetros importantes son la porosidad y la densidad del lecho. La porosidad del lecho se calcula, de acuerdo a la ecuación 4.26, a partir del volumen de huecos y el volumen total (Seitz et al. 2018). Para calcular el volumen de huecos y el volumen total se añade agua a una masa y longitud conocida de lecho, y se mide la masa de agua añadida hasta rellenar todos los huecos del lecho por pesada. Estas medidas se realizan 3 veces cada una y en probetas de 100 mL donde se añade 5 g del material que compone el lecho de adsorción. A partir de estos valores se calcula la porosidad.

$$\varepsilon_b = \frac{V_{Huecos}}{V_{Lecho}} \quad (4.25)$$

Donde ε_b es la porosidad del lecho, V_{Huecos} (cm³) es el volumen de huecos y V_{Lecho} (cm³) es el volumen total del lecho.

En lo que respecta a la densidad, se consideran dos valores: por un lado, la densidad del sólido o densidad verdadera (ρ_p (g/cm³)) y por otro lado la densidad aparente del lecho, o “bulk density” (ρ_b (g/cm³)). Se considera densidad verdadera (Ecuación 4.26), a la que considera únicamente el volumen ocupado por el sólido, sin considerar poros o espacios entre partículas, en cambio la densidad aparente del lecho o “bulk density” (Ecuación 4.27) considera el volumen ocupado entre partículas y los poros dentro del sólido (Rouquerolt et al. 1994). Esto se aplica para todos los tamaños de partícula estudiados.

$$\rho_p = \frac{m_{Sólido}}{V_{Lecho} - V_{Huecos}} \quad (4.26)$$

$$\rho_b = \frac{m_{Sólido}}{V_{Lecho}} \quad (4.27)$$

Donde $m_{Sólido}$ (g) es la masa de sólido. Los resultados e representan en la Tabla 4.34

Tabla 4.34 resultados de porosidad y densidad del lecho para los tamaños de partícula estudiados.

Tamaño de las partículas (mm)	ϵ_b	ρ_p (g/cm ³)	ρ_b (g/cm ³)
2,00-1,18	0,79	1,09	0,21
1,18-0,71	0,70	1,12	0,33
0,71-0,56	0,62	1,10	0,41

La porosidad del lecho es muy elevada a priori, pero cabe tener en cuenta que el lecho tiene partículas de entre 2,00 y 1,18 mm, y que se trata de un material con muchos mesoporos y macroporos, como se detalla en el capítulo 4.1. “*Caracterización de adsorbentes*”. Como consecuencia, la densidad aparente del lecho es muy baja, puesto que debido a la elevada porosidad del material, una determinada masa partículas que forman el lecho, ocupan un mayor volumen que en caso de que presenten una menor porosidad. La porosidad del lecho disminuye con la disminución del tamaño de las partículas como consecuencia de la compactación del lecho ya que, al tener las partículas menor tamaño, estas dejan menos volumen entre partículas sin ocupar. Consecuentemente, a su vez, la densidad del lecho aumenta debido a que cuanto menor es el tamaño de las partículas, estas se apelmazan formando una torta que tiene mayor masa de adsorbente en un menor volumen.

4.3.1. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE ADSORCIÓN EN LECHO FIJO

Los parámetros que describen la eficiencia y la capacidad de adsorción del lecho se estiman a partir de las curvas de rotura. Todos ellos son necesarios para el diseño de la columna a escala industrial. Estos parámetros son: capacidad de adsorción a tiempo de rotura (q_r (mg/g), para $C/C_0 = 0,10$), capacidad de adsorción a tiempo de saturación (q_s (mg/g), para $C/C_0 = 0,95$), longitud de la zona de transferencia de materia (ZTM) y la fracción de lecho utilizado (FLU). A su vez se estima la pérdida de presión en el lecho en el caso de cada uno de los ensayos.

En primer lugar, se calcula la capacidad de adsorción del lecho en el tiempo de rotura y el tiempo de saturación, realizando un balance de materia en el lecho a cada tiempo. Para ello se asume que el área situada por encima de la curva de rotura es directamente proporcional a la capacidad en ese tiempo. Con estas consideraciones se pueden estimar las capacidades de adsorción del lecho en la rotura y en la saturación a partir de estas expresiones (Geankoplis 1980; Xavier et al. 2018):

$$q_R = \frac{C_0 \cdot Q}{W \cdot 1000} \cdot \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (4.28)$$

$$q_S = \frac{C_0 \cdot Q}{W \cdot 1000} \cdot \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (4.29)$$

Donde, q_r (mg/g) es la capacidad de adsorción del lecho en tiempo de rotura, q_s (mg/g) es la capacidad del lecho en tiempo de saturación del lecho, C_0 (mg/L) es la concentración de la corriente de entrada, t_s (min) es el tiempo de saturación, t_r (min) el tiempo de rotura, $C_{Z=L}$ (mg/L) es la concentración de la corriente de salida, Q (mL/min) es el caudal volumétrico y W (g) es la masa de adsorbente añadida al lecho. Los parámetros correspondientes a la zona de transferencia del lecho se estiman con las siguientes expresiones (Vieira et al. 2009):

$$ZTM = Z \cdot \left(1 - \frac{q_r}{q_s}\right) \quad (4.30)$$

$$FLU = \frac{q_r}{q_s} \quad (4.31)$$

Siendo, ZTM (cm) la zona de transferencia de materia, donde se está produciendo la transferencia de adsorbato al adsorbente que contiene el lecho fijo, y FLU la fracción de lecho utilizado durante el tiempo de rotura, relacionada con la ZTM (Geankoplis 1980). En la Fig. 4.58 se representa de forma gráfica cómo evoluciona la ZTM en el lecho durante el proceso de adsorción.

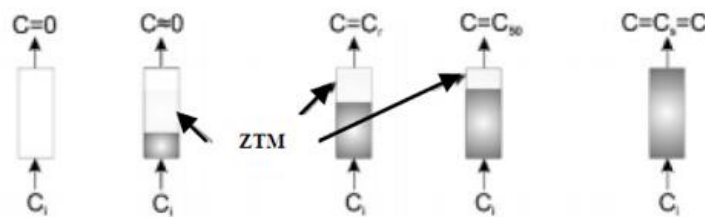


Fig. 4.58 representación esquemática de la evolución de la ZTM en el lecho de adsorción.

Por otro lado, también se puede estimar la eficiencia del lecho considerando la cantidad de metal que ha sido adsorbido en el lecho hasta alcanzar la saturación.

$$EAP = \left(\frac{q_s \cdot W}{W_{Co^{2+}}} \right) \cdot 100 \quad (4.32)$$

$$W_{Co^{2+}} = C_0 \cdot Q \cdot t_s \quad (4.33)$$

Donde EAP (%) es la eficiencia del lecho expresada en porcentaje, $W_{Co^{2+}}$ (mg) es la masa de cobalto que ha entrado al lecho hasta alcanzar el tiempo de saturación, el cual se define como el tiempo en el que la relación entre la concentración a la salida del lecho y la concentración de la alimentación es 0,95, q_s (mg/g) es la capacidad de adsorción del lecho a tiempo de saturación, y W (g) es la masa de adsorbente en el lecho de adsorción (Xavier et al. 2018). En la Tabla 4.35 se representan los resultados de estos parámetros para todos los ensayos realizados de variación de concentración de corriente de entrada y masa de adsorbente, y en la Tabla 4.36 se representan los resultados de variación de caudal volumétrico y tamaño de partícula.

Para conocer la pérdida de carga en el lecho de cada uno de los ensayos se aplica la ecuación de Ergun, representada en la ecuación 4.34 (McCabe et al. 1993).

$$\frac{-\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3} \cdot \frac{\mu \cdot u}{(\phi_s \cdot d_p)^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{\phi_s \cdot d_p} \quad (4.34)$$

Donde, $\frac{-\Delta P}{L}$ (N/m²·m) es la pérdida de presión debida a rozamiento en un metro de lecho, L (m) es la longitud del lecho, ε_b es la porosidad o fracción volumétrica de huecos en el lecho, μ (kg/m·s) es la viscosidad del fluido la cual se considera la del agua a 25 °C ($8,91 \cdot 10^{-3}$ kg/m·s), u (m/s) es la velocidad de paso del líquido calculada para una sección total libre, ϕ_s es el factor de esfericidad, considerándose 1, ya que se consideran los gránulos que forman el lecho de adsorción prácticamente esféricos, d_p (m) es el tamaño de partícula que compone el lecho de adsorción y ρ (kg/m³) es la densidad del fluido, la cual se considera la del agua a 25 °C (997 kg/m³). El valor de u (m/s) se estima con la ecuación 4.35.

$$u = \frac{Q}{\pi \cdot R^2} \quad (4.35)$$

En la que Q (m^3/s) es el caudal volumétrico de la corriente de entrada al lecho, y R (m) es el radio de la sección de paso del fluido por el lecho. u (m/s) es la velocidad de paso del líquido.

Tabla 4.35 resultados de parámetros de adsorción en lecho fijo, para ensayos de variación de concentración de corriente de entrada y masa de lecho.

Parámetro	[Co ²⁺] _{entrada} (mg/L)				W(g)			
	10	20	30	40	2,5	5,0	7,5	10
q_s (mg/g)	2,1	4,3	5,3	5,9	5,4	4,2	4,6	4,1
q_r (mg/g)	0,1	0,3	0,5	0,4	0,4	0,3	0,1	0,1
ZTM(cm)	7,4	7,0	6,7	6,4	2,8	7,0	10,1	14,9
FLU (-)	0,02	0,07	0,10	0,15	0,08	0,07	0,03	0,02
EAP (%)	17	17	15	13	12	17	21	24
$\frac{-\Delta P}{L} \left(\frac{N}{m^2 \cdot m} \right)$	180,9	180,9	180,9	180,9	180,9	180,9	180,9	180,9

Tabla 4.36 resultados de parámetros de adsorción en lecho fijo, para estudios de variación del caudal volumétrico y el tamaño de partícula.

Parámetro	Q (mL/min)				D _p (mm)		
	20	30	50	2,00-1,18	1,18-0,71	0,71-0,56	
q_s (mg/g)	4,1	4,6	2,1	5,4	4,8	5,4	
q_r (mg/g)	0,1	0,1	0,2	0,5	0,5	0,5	
ZTM(cm)	14,9	14,7	13,8	2,7	3,2	3,2	
FLU (-)	0,02	0,03	0,09	0,09	0,10	0,09	
EAP (%)	24	18	13	15	13	15	
$\frac{-\Delta P}{L} \left(\frac{N}{m^2 \cdot m} \right)$	180,9	405,0	718,2	180,9	683,2	1.903,4	

Como se puede observar, las capacidades del lecho saturado (q_s (mg/g)), en ciertas condiciones estudiadas se llega a alcanzar e incluso superar la capacidad máxima de adsorción de cobalto en CH-MCO1 en discontinuo (4,8 mg/g). Esto es indicativo de que

todavía no se ha alcanzado el equilibrio en el sistema, debido a que el tiempo de residencia no es el suficiente para garantizar el correcto aprovechamiento del lecho. Este hecho es muy común a escala industrial. Cabe considerar que el proceso de adsorción en lecho fijo se divide en dos etapas: una rápida y otra lenta. Esta segunda etapa implica la formación de uniones más fuertes que probablemente requieren mayor tiempo de operación y, fundamentalmente, un grado de contacto más íntimo del que tiene lugar en el lecho de adsorción; esto causa que en algunos ensayos la capacidad de adsorción en lecho fijo sea menor que la conseguida en los ensayos en discontinuo con el mismo material y la misma concentración (Weber y Beck 1973). Para solucionarlo, es recomendable trabajar a tiempos de residencia mayor, aumentando la longitud del lecho o disminuyendo la velocidad de paso aumentando el diámetro del lecho o disminuyendo el caudal.

Las capacidades del lecho en el tiempo de rotura y la fracción de lecho utilizado FLU, son pequeñas, y semejantes en prácticamente todos los ensayos realizados, debido a que el tiempo de rotura es bajo, como se discute posteriormente en el apartado 2. *“Estudio de variación de parámetros”* de este capítulo. Esto es debido a la presencia de volúmenes muertos dentro del lecho, debido a la elevada porosidad del material (Banerjee et al. 2017), aunque también puede ser debido a tiempos de residencia bajos debido a caudales volumétricos elevados. De hecho, la fracción de lecho utilizado cuando el tamaño de partícula es de 2,00-1,18 mm, no supera el volumen ocupado por las partículas en el lecho sin considerar el volumen hueco entre ellas (21 %), al igual que ocurre para los demás tamaños de partícula ensayados, para los cuales el volumen ocupado por el adsorbente en el lecho es de 30 y 38 % para los tamaños de 1,18-1,17 y 0,71-0,56 mm, respectivamente. La diferencia tan grande entre la capacidad en el tiempo de rotura y en el de saturación, son indicativos de la existencia de resistencia de difusión de materia en el lecho (Aziz et al. 2014). A su vez, la efectividad del lecho (EAP), no supera el 25 %, lo cual es consecuencia de que las condiciones hidráulicas del lecho no son las idóneas y de la elevada porosidad del lecho. Estos pequeños valores son indicativos de que el tiempo de contacto es muy bajo debido a que se está trabajando a una caudal elevado (Xavier et al. 2018). A su vez, el hecho de que la porosidad del lecho sea tan elevada (Tabla 4.34), hace que la AEP disminuya ya que la fracción del lecho que en realidad ocupa el adsorbente, donde se da el proceso en sí, es menor. Una consecuencia a su vez de la baja efectividad del lecho son las elevadas zonas de transferencia de materia (ZTM), consecuencia de la

elevada porosidad del material, lo cual causa un gran volumen muerto, a pesar de que las capacidades de adsorción son elevadas, siendo estas semejantes a la capacidad máxima del material en discontinuo. Con este motivo, para mejorar la fluidodinámica del lecho fijo, habría que trabajar a caudales de corriente de entrada más bajos o trabajar con un material menos poroso, ya que esto último implica una gran cantidad de volúmenes huecos en el lecho, los cuales disminuyen la eficiencia del lecho de adsorción.

Al modificar la concentración de la corriente de entrada de 30 a 40 mg/L, la capacidad del lecho disminuye un 45 %, y la eficiencia del lecho (AEP) disminuye. Esto es debido al hecho de que cuando se trabaja a concentraciones mayores en la corriente de entrada, se forman curvas de rotura con mayor pendiente y tiempos de saturación más cortos, como se comenta en el apartado 2. “*Estudio de variación de parámetros*” de este capítulo. Esto causa un aumento en el coeficiente de difusión y transferencia de materia a causa de una mayor fuerza impulsora, con lo que el frente de concentraciones avanza más rápido, disminuyendo el tiempo de contacto (Ahmad y Hameed 2010). Por este motivo aumenta la zona de transferencia de materia (ZTM) y la fracción de lecho utilizado y la capacidad de adsorción del lecho disminuyen, es decir, se aprovecha menos el lecho cuando la concentración es mayor. Debido a que en el cálculo de la pérdida de presión por metro de lecho con la ecuación de Ergun (Ecuación 4.34) se considera que la viscosidad y la densidad de la fase móvil es semejante a la del agua a 25 °C y que la pérdida de presión no depende directamente de la concentración de iones en la fase móvil, la pérdida de presión por metro de lecho es la misma en todos estos ensayos (180,9 N/m².m). Dicho valor de pérdida de presión es muy bajo, ya que considerando la presión atmosférica como referencia (100.000 N/m²), la pérdida de presión por metro de lecho supone únicamente el 0,18 % de dicho valor; esto es debido a la elevada porosidad del lecho (79 %), lo que permite que la fase móvil pase a través de él disminuyendo el rozamiento con el lecho y por lo tanto disminuyendo la pérdida de presión del fluido.

El aumento de la masa de adsorbente (de 2,5 a 10 g) y por ende de la longitud del lecho, conlleva una disminución de la capacidad del lecho de un 23 % y del FLU de un 75 %, mientras que la efectividad del lecho aumenta de un 17 a un 24 %. La consecuencia de aumentar la masa de adsorbente en el lecho es que el tiempo de residencia aumenta y, por lo tanto el tiempo de contacto, al ser mayor, permite un mejor aprovechamiento del

lecho. A su vez, con el aumento de la masa también se podría considerar una leve disminución de la porosidad, ya que al tener una mayor cantidad de partículas de adsorbente estas tenderían a rellenar los huecos vacíos entre las partículas de adsorbente que componen el lecho de adsorción, y esto conlleva a que aumente la zona de transferencia de materia (ZTM) y la efectividad del lecho, ya que existe una mayor cantidad de adsorbente por unidad de volumen en el lecho. A su vez, el hecho de que la ZTM aumente, puede ser debido a un aumento de la difusión axial. La disminución de la capacidad del lecho es consecuencia a su vez de que al haber más masa, compactación y longitud de lecho, existe mayor resistencia a la difusión de materia externa y por ende a los iones metálicos les cuesta más difundirse por todo el lecho (Aziz et al. 2014; Lin et al. 2017). La pérdida de presión por metro es la misma en todos estos ensayos, ya que se trata del mismo material y se estima considerando como referencia un metro del lecho, independientemente de la longitud que tenga. A su vez hay que considerar que durante el cálculo de la ecuación de Ergun (Ecuación 4.34) se considera despreciable cualquier cambio de la porosidad del lecho como consecuencia del aumento de la longitud del mismo, ya que esta compactación sería leve al trabajar con masa del adsorbente relativamente bajas, de 2,5 a 10 g.

En cuanto al cambio en el caudal de la corriente de entrada, se puede ver que el proceso es muy dependiente de este parámetro, ya que afecta directamente al tiempo de contacto entre la fase líquida y el lecho. Cambiando el caudal de entrada de 20 a 50 mL/min, aumenta la fracción de lecho utilizado (FLU), de 0,02 a 0,09, disminuyendo la zona de transferencia de materia (ZTM). Esto es consecuencia de que un aumento del caudal conlleva un aumento de la cantidad de cobalto que entra al lecho por unidad de tiempo, aumentando la fuerza impulsora, de este modo, a pesar de que el tiempo de residencia sea menor, se aprovecha más longitud del lecho, favoreciendo el proceso de adsorción. Es por ello que cuando se varía el caudal de entrada de 20 a 30 mL/min, aumenta la capacidad de adsorción del lecho un 11 %. En cambio, debido a la disminución del tiempo de residencia, la capacidad de adsorción del lecho disminuye drásticamente, (50 %) cuando el caudal de entrada se aumenta a 50 mL/min, ya que a mayores tiempos de residencia, algunos iones de cobalto en suspensión no han podido interactuar con el adsorbente (Aziz et al. 2014). La eficiencia del lecho disminuye con el caudal de entrada (de un 24 a un 13 %), y son valores muy bajos, lo cual es característico de sistemas en los

que el caudal de entrada es demasiado grande para el resto de parámetros del lecho (Lin et al. 2017). El hecho de que ambos valores sean bajos puede deberse a la elevada porosidad del lecho, ya que esto implicaría una gran cantidad de volumen del lecho que no es ocupado por el adsorbente. El aumento del caudal de entrada implica un aumento de la pérdida de presión por metro de lecho; de hecho aumenta aproximadamente el doble y el cuádruple para un caudal de 30 y 50 mL/min en comparación con la pérdida por metro de lecho a 20 mL/min. Esto es debido un mayor caudal, implica una mayor velocidad de paso del fluido y por lo tanto una mayor pérdida de presión por longitud de lecho, como se puede apreciar en la ecuación de Ergun (Ecuación 4.34). A pesar de este aumento considerable en la pérdida de carga, relacionada con el aumento del caudal de la corriente de entrada, esta sigue siendo muy pequeña en comparación con la presión atmosférica (100.000 N/m^2), tres órdenes de magnitud menor. Sin embargo, este aumento en la pérdida de presión en el lecho está relacionada con un aumento en la velocidad de paso de la fase móvil como consecuencia de un aumento del caudal volumétrico de la corriente, lo que aumenta el rozamiento de la fase acuosa a través del lecho y por lo tanto la pérdida de presión.

En cuanto a los ensayos de la variación del tamaño de partícula, los parámetros del lecho apenas cambian, lo cual es consistente con el hecho de que el principal factor que influye sobre el aprovechamiento del lecho y la capacidad de adsorción del lecho es el tiempo de contacto. En cambio, en cuanto a la pérdida de carga por longitud de lecho, se aprecia un claro efecto, aumentando con tamaños de partícula menores. Concretamente es 4 veces y 11 veces superior para un tamaño de 1,18-0,71 y 0,71-0,56 mm, respectivamente, en comparación con la pérdida de presión por longitud de lecho cuando el tamaño de partícula es de 2,00-1,18 mm. Este aumento de la pérdida de presión conforme el diámetro de partícula es más pequeño, se debe a la compactación del lecho, ya que al ser las partículas más pequeñas éstas se disponen ofreciendo menos volumen de huecos, lo cual ofrece una mayor resistencia al paso de la fase móvil y por consiguiente aumentando el rozamiento.

Otro parámetro importante es el volumen muerto del lecho. Este dato se estima el volumen muerto introduciendo un trazador en la corriente de entrada, que no se adsorba

en la superficie del adsorbente. Como trazador se utiliza el ion Li^+ . Para ello, se realizan ensayos previos de adsorción de este ion en disolución acuosa, empleando el adsorbente CH-MCO1, que es el que va a constituir el lecho de adsorción, para comprobar que la interacción de este material con el Li^+ en disolución es despreciable. En la Fig. 4.59 se representa la cinética de adsorción de Li^+ en CH-MCO1. El pH inicial y final es de 5,7 y 3,4, respectivamente.

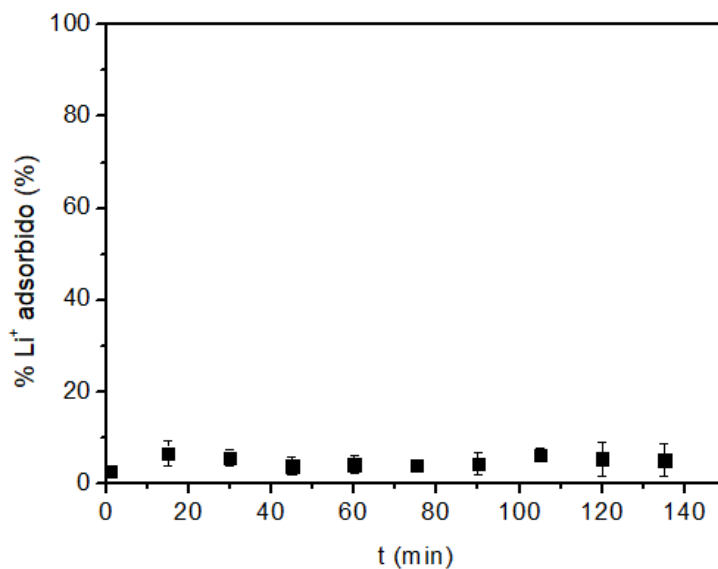


Fig. 4.59 cinética de adsorción de Li^+ . Condiciones: $[\text{Li}^+]=20 \text{ mg/L}$, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{inicial}}=5,7$, dosis de adsorbente= $12,5 \text{ g/L}$, tamaño de partícula $<0,2 \text{ mm}$.

Como se puede observar en la Fig. 4.59 el adsorbente CH-MCO1 no tiene capacidad de adsorción de Li^+ en disolución, ya que este tiene un valor de $0,10 \pm 0,05 \text{ mg/g}$, disminuyendo entorno a un 5 % la concentración de Li^+ en la disolución, lo cual está muy cerca del intervalo de confianza ($\pm 2,5 \%$), considerándose por tanto despreciable. De esta forma, se puede considerar como trazador para estimar el volumen muerto ocupado por el interior de las conducciones de la instalación y el volumen sin ocupar que se dispone entre las partículas de adsorbente que componen el lecho de adsorción. El volumen muerto se estima a partir de la ecuación 4.36.

$$V_M = \frac{\text{masa retenida}}{C_0} = \frac{Q \cdot C_0 \cdot \left(t_\infty - \int_0^{t_\infty} \frac{C}{C_0} dt \right)}{C_0} \quad (4.36)$$

Donde V_M (mL) es el volumen muerto, es decir, el volumen que ocupa el interior de las conducciones y el volumen de huecos entre partículas en el lecho, Q (mL/min) es el caudal volumétrico de la corriente de entrada, C_0 (mg/L) es la concentración de Li^+ en la corriente de entrada C (mg/L) es la concentración de Li^+ en la corriente de salida del lecho y t_{∞} (min) es el mayor valor de tiempo de la curva de rotura.

Para unas condiciones del lecho de $Q=20$ mL/min, $[Li^+]=5,3$ mg/L, tamaño de partículas de lecho 2-1,18 mm, masa de adsorbente en el lecho de 5 g y altura de lecho 7,5 cm se obtiene, aplicando la ecuación 4.36, un volumen muerto de 176 mL, el cual se puede considerar elevado, ya que supone 79 % del volumen total del lecho. Esto es consecuencia de la elevada porosidad del material adsorbente que constituye la columna. A su vez a través de los valores de porosidad (Tabla 4.34) se obtiene el volumen de huecos entre partículas del lecho (V_H (mL)) despejándolo de la Ecuación 4.26. Con la ecuación 4.37 se estima el volumen total del lecho. Con la ecuación 4.38 se estima el volumen en las conducciones V_C (mL). En la Tabla 4.37 se representa los volúmenes muertos debido a las conducciones y al espacio sin ocupar entre las partículas de adsorbente en el lecho. Cabe tener en cuenta que los valores representados son para un lecho con masa de adsorbente en el lecho de 5 g y altura de lecho 7,5 cm

$$V_L = \pi \cdot R \cdot Z \quad (4.37)$$

$$V_C = V_M - V_H \quad (4.38)$$

Donde V_L (mL) es el volumen total del lecho, R (cm) es el radio interno del lecho de adsorción, Z (cm) es la longitud total del lecho, V_C (mL) es el volumen muerto en las conducciones de la instalación y V_M (mL) es el volumen muerto total.

Tabla 4.37: desglose de volúmenes muertos para un tamaño de partícula de 2,00-1,18.

Tamaño de las partículas (mm)	V_M (mL)	V_L (mL)	V_H (mL)	V_C (mL)
2,00-1,18	176	24	19	157

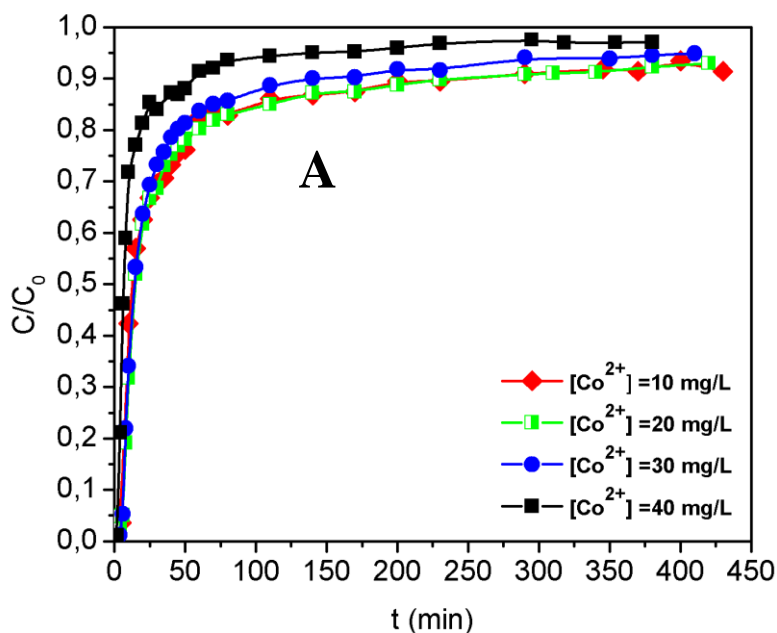
Como se puede apreciar, debido a la elevada porosidad del material y por lo consiguiente del lecho de adsorción, el volumen de huecos en él es muy elevado, siendo del 79 % en comparación con el volumen total del lecho. La amplia mayoría del volumen muerto (89 %) se encuentra en las conducciones que forman la instalación experimental.

4.3.2. ESTUDIO DE VARIACIÓN DE PARÁMETROS

En este apartado se presenta la influencia de la concentración de la corriente de entrada, el caudal de dicha corriente, la masa de adsorbente en el lecho y tamaño de las partículas de adsorbente en las curvas de rotura de los materiales. En todos los ensayos el pH de la corriente de salida sigue una evolución parecida a lo largo del proceso, siendo en torno a 6,0 durante los primeros minutos de experimentación y entorno 3,4 cuando la columna se encuentra saturada.

4.3.2.1. *Estudio de la variación de concentración de Co^{2+} en la corriente de entrada*

El efecto de la concentración inicial de cobalto en la corriente sobre las curvas de rotura se analiza utilizando las siguientes concentraciones iniciales: 10,0; 20,0; 30,0 y 40,0 mg/L. Las curvas de rotura obtenidas se muestran en la Fig. 4.60.



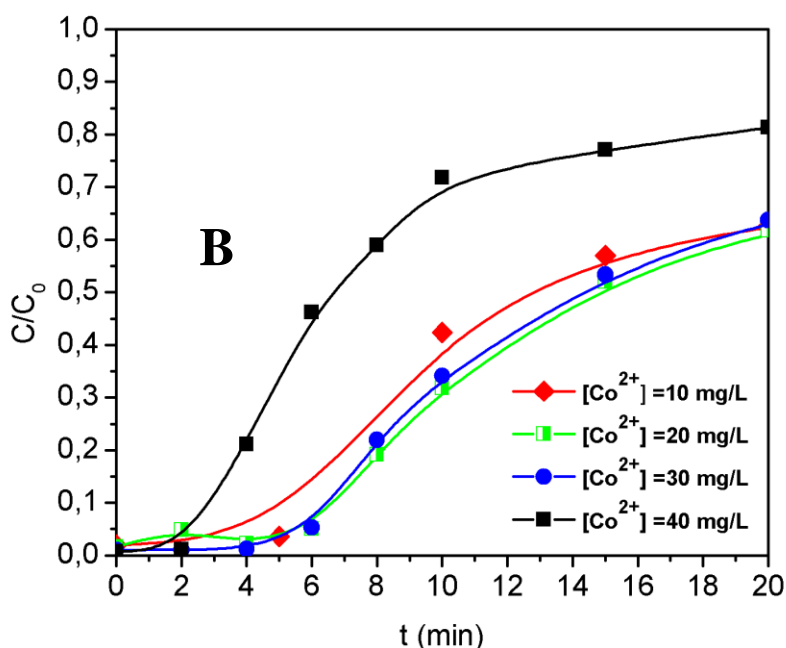


Fig. 4.60 Estudio de la variación de la concentración de Co^{2+} en la corriente de entrada. A) Hasta saturación B) En torno al tiempo de rotura. Condiciones: masa de adsorbente 5g, $d_p=2,00-1,18$ mm, $Q=20$ mL/min y longitud de lecho de 7,5 cm.

Como se puede observar en la Fig. 4.60 todas las curvas de rotura tienen la misma forma, aunque se observa una tendencia clara con la subida de la concentración cobalto en la corriente de entrada. Los primeros minutos no hay cobalto en la corriente de salida, como consecuencia del volumen muerto del lecho. La pendiente de la curva aumenta ligeramente más cuanto mayor es la concentración de cobalto en la corriente de entrada; en cambio para concentraciones de la corriente de entrada de 10 y 20 mg/L, ambas curvas de rotura son prácticamente iguales. De todos modos estos cambios no son significativos, lo que sugiere que la difusión de materia externa no controla el proceso de forma importante (Chern y Chien 2001), aunque posteriormente en este trabajo se profundizará más en este aspecto. Cabe destacar que cuando la concentración inicial es mayor, el lecho llega a saturar, de modo que la concentración de la corriente de salida es semejante a la concentración del cobalto en la corriente de entrada y es constante con el tiempo, con una razón C/C_0 de 0,95-0,97; en cambio cuando la concentración es menor, este satura a unos valores C/C_0 de 0,91-0,92, siendo constantes con el tiempo. Esta diferencia sutil puede ser debida a que, al haber menos concentración de cobalto en la corriente inicial, la fuerza impulsora es más débil y, también puede ser debido a impedimentos de difusión de

materia dentro del lecho. En la Tabla 4.38 se representan los tiempos de rotura y de saturación de cada caso (Banerjee et al. 2017).

Tabla 4.38 tiempos de rotura y saturación de cada ensayo de estudio de concentración de corriente de entrada.

[Co²⁺]_{entrada} (mg/L)	tr(min)	ts(min)
10	8	345
20	6	310
30	6	290
40	8	140

Como se puede apreciar, los tiempos de rotura de todos los estudios son semejantes, y bajos, rondando entorno los 6-8 minutos. En cambio, en los tiempos de saturación del lecho se observan mayores diferencias, puesto que este valor disminuye un 60 % cuando la concentración de cobalto en la corriente de entrada es 40 mg/L, en comparación con el tiempo de saturación cuando la concentración de la corriente de entrada es 10 mg/L. Para conocer esto en más detalle, se realizan estudios para detallar la zona de transferencia de materia y demás parámetros del lecho, los cuales se exponen más adelante en este trabajo. Esta disminución tan abrupta es debida a que una mayor presencia de cobalto en la corriente de entrada hace que sea más rápida la difusión de materia dentro del lecho y por ende la ocupación más rápida de los centros activos, avanzando más rápidamente el frente de concentraciones y por lo tanto agotándose antes el lecho (Ruhl et al. 2014; Xavier et al. 2018).

Es importante mencionar que en estos ensayos, como se muestra en la Tabla 4.35, las capacidades de adsorción para el tiempo de rotura en algunos caso superan la máxima capacidad de adsorción del mismo adsorbente en discontinuo ($4,8 \pm 0,5$ mg/g), como consecuencia de un tiempo de residencia bajo como causa de un elevado caudal volumétrico de la corriente de entrada, lo cual no ofrece un contacto adecuado entre la fase líquida y el adsorbente (Weber y Beck 1973). En cambio, las capacidades de adsorción del lecho cuando se ha alcanzado la saturación, son mucho mayores que las de rotura como consecuencia de un mejor contacto entre la fase móvil y el lecho fijo. Estos valores de capacidad de lecho en saturación pueden llegar a exceder la máxima capacidad

de adsorción en discontinuo, siendo de 2,1; 4,3; 5,5 y 5,9 mg/g respectivamente para los ensayos con 10, 20, 30 y 40 mg/L de Co^{2+} en la corriente de entrada. Esto es debido a que el contacto entre la fase móvil y el adsorbente se ve favorecido cuando se trabaja en lecho fijo y a elevados tiempos de contacto, como cuando se opera hasta la saturación del lecho, ya que las partículas no tienden a aglomerarse, mientras que en los estudios en discontinuo, como se apreció en los estudios de la dosis de adsorbente, las partículas de adsorbente en este tipo de operación sí tienden a formar agregados como consecuencia de interacciones electrostáticas entre partículas sin cationes adsorbidos en su superficie y otras partículas de adsorbente en la suspensión con iones adsorbidos. Además, operar en lecho fijo permite un mejor contacto entre el adsorbente y la fase acuosa: cuando se aumenta la concentración de cobalto en la corriente de entrada al lecho, la fuerza impulsora aumenta sin que las partículas de sólido se aglomeren como cuando se opera en discontinuo. Es por ello que para los ensayos realizados en lecho con concentraciones de cobalto en la corriente de entrada de 30 y 40 mg/L, la capacidad de adsorción es superior que la máxima capacidad de adsorción del material adsorbente CH-MCO1 alcanzada en discontinuo.

4.3.2.2. Estudio de la variación de masa de adsorbente

El efecto de la variación de la masa de adsorbente sobre las curvas de rotura se investiga con valores de: 10,0; 7,5; 5,0 y 2,5 g. En la Tabla 4.33 se representan las condiciones de experimentación. Las curvas de rotura obtenidas se muestran en la Fig. 4.61. En la Tabla 4.39 se representan los tiempos de rotura y de saturación de cada caso.

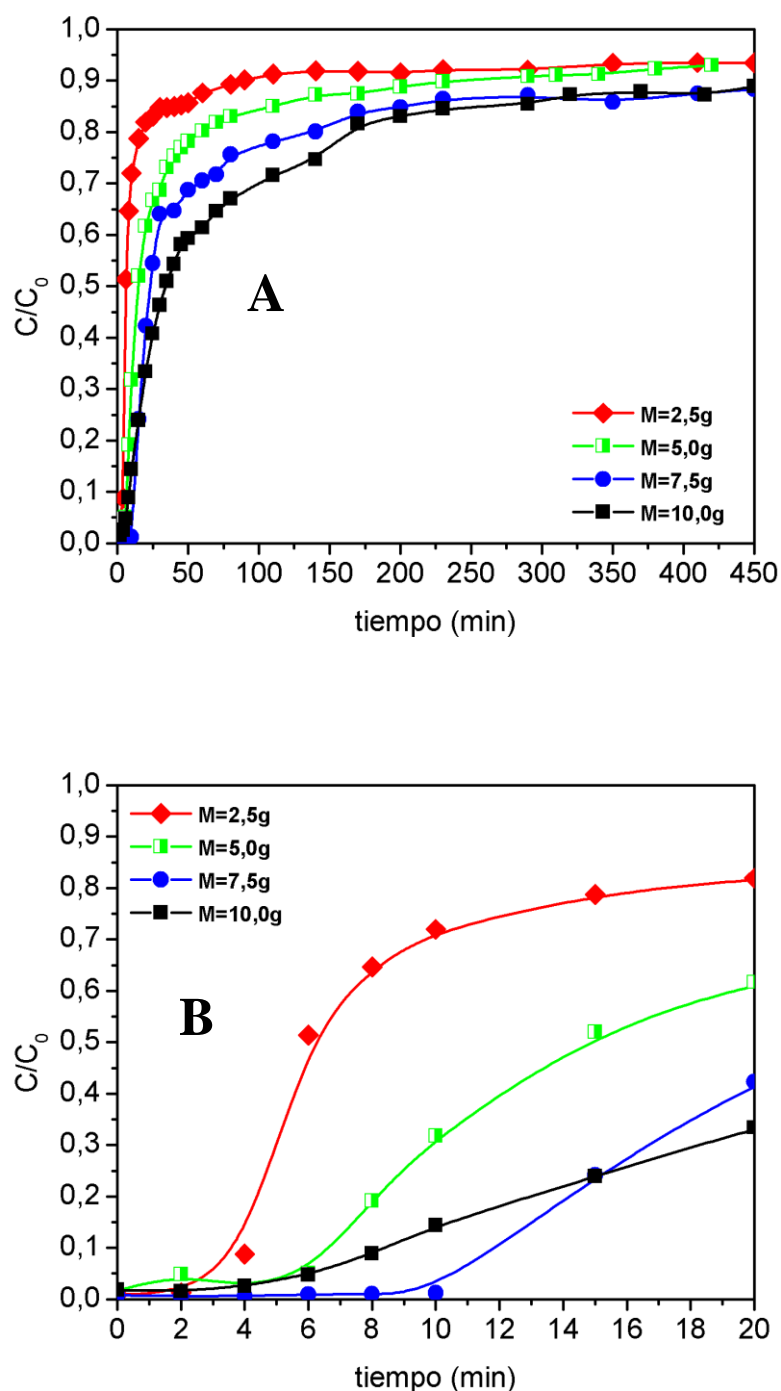


Fig. 4.61 Estudio de la variación de la masa de adsorbente en el lecho. A) Hasta saturación. B) En torno al tiempo de rotura. Condiciones: $[\text{Co}^{2+}]$ en la corriente de entrada 20 mg/L, $d_p=2,00\text{-}1,18$ mm, $Q=20$ mL/min y longitud de lecho de 7,5 cm.

En este caso se aprecia claramente el efecto de la disminución de la masa del adsorbente y por lo tanto la longitud del lecho: cuanto mayor es la masa de adsorbente, menor es la pendiente de la curva de rotura, lo cual es indicativo de una curva de rotura

favorable, puesto que, al existir una mayor cantidad de adsorbente, aumenta la zona de transferencia de materia (ZTM) la cual se define como la zona del lecho en la que se está produciendo el proceso de adsorción de Co^{2+} durante el recorrido de la corriente en el lecho (Xavier et al. 2018). Esto es debido a un aumento en la difusión axial. También cabe destacar que, cuando la masa de adsorbente y la longitud del lecho son mayores, la relación C/C_0 alcanzado el equilibrio en el lecho desciende un 5%, es decir, cuando se alcanza el equilibrio del proceso de adsorción no llega a alcanzar un valor de C/C_0 de 0,95, consecuencia del poco aprovechamiento de la columna, al tratarse de mayor masa de adsorbente, la difusión de materia no es idónea, avanzando el frente de concentraciones más lentamente y por lo tanto la curva de rotura se aleja de la idealidad (Lin et al. 2017).

Tabla 4.39 tiempos de rotura y saturación de cada ensayo de estudio de variación de masa de lecho.

M_{Adsorbente}(g)	t_R(min)	t_S(min)
2,5	4	290
5,0	6	310
7,5	8	410
10,0	8	450

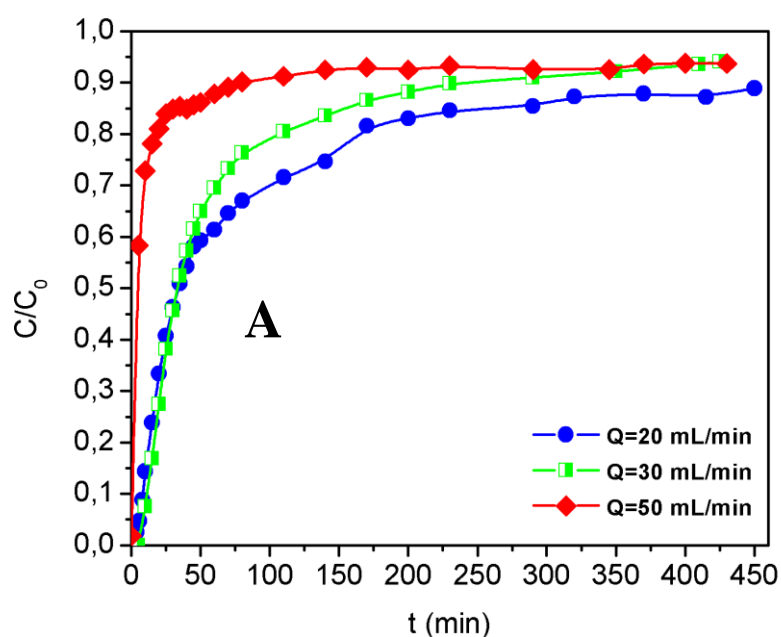
En este caso, la masa de adsorbente en el lecho se ve reflejada en el tiempo de rotura del lecho, incluso aumentando de 4 minutos al doble de tiempo. En cambio, estos valores siguen siendo pequeños al igual que en los casos anteriores. En el tiempo de saturación se aprecian mayores diferencias a causa de lo que se comenta anteriormente, una mayor cantidad de carbón en el lecho favorece la adsorción y por ende el frente de concentraciones tiene que recorrer mayor longitud de lecho. Además de ello, hay que tener en cuenta que al tratarse de longitudes de lecho más elevadas, el tiempo de contacto es más grande y por lo tanto se favorece el contacto entre la fase móvil y el lecho fijo, mejorando la adsorción ya que el lecho tiene mayor masa de adsorbente (Banerjee et al. 2017). Además la ZTM aumenta, como se ha comentado con anterioridad, lo cual es consecuencia de que la difusión axial aumenta.

En la Tabla 4.40, se muestran las capacidades de adsorción para el tiempo de rotura en todos los ensayos realizados, las cuales no superan a la máxima capacidad de adsorción del mismo adsorbente en discontinuo ($4,8 \pm 0,5$ mg/g), como consecuencia de un tiempo de contacto bajo (Weber y Beck 1973). Lo mismo ocurre con capacidades de adsorción

del lecho cuando se ha alcanzado la saturación, para unas masas de adsorbente en el lecho de 5; 7,5 10 g. En cambio para una masa de 2,5 g, la capacidad del lecho en saturación es de 5,4 mg/g, la cual es un 11 % superior a la máxima capacidad de adsorción de cobalto en discontinuo, ya que el contacto entre la fase móvil y el adsorbente se ve favorecido cuando se trabaja en lecho fijo, debido a la aglomeración de las partículas de adsorbente cuando se trabaja en discontinuo como consecuencia de la fuerte interacción entre ellas y los cationes adsorbidos. También cabe tener en cuenta que según la expresión que se emplea para estimar la capacidad de adsorción del lecho, la capacidad de adsorción del mismo y la masa de adsorbente en el lecho son inversamente proporcionales, con lo que además de estar favorecido en contacto entre fases operando en lecho fijo, menores masas de adsorbente aportan mayores capacidades de adsorción.

4.3.2.3. Estudio de la variación de caudal volumétrico

El efecto de la variación de caudal volumétrico sobre las curvas de rotura se investiga con valores: 10,0; 20,0 y 50,0 mg/L. En la Tabla 4.33 se representan las condiciones de experimentación. Las curvas de rotura obtenidas se muestran en la Fig. 4.62. En la Tabla 5.35 se representan los tiempos de rotura y de saturación de cada caso.



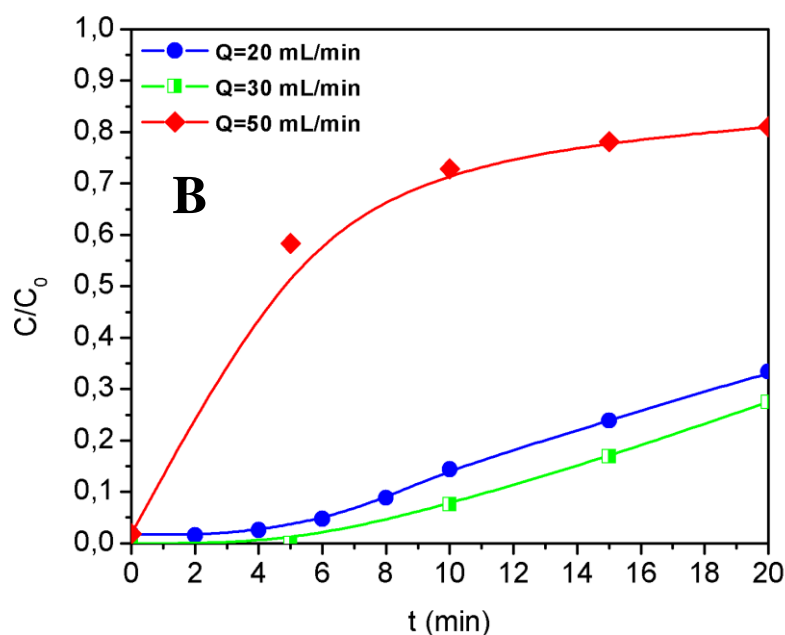


Fig. 4.62 Estudio de la variación del caudal volumétrico sobre la curva de rotura. A) Hasta saturación B) Entorno al tiempo de rotura. Condiciones: $[Co^{2+}]$ en la corriente de entrada 20 mg/L, $d_p=2,00-1,18$ mm, 10 g de adsorbente en el lecho y longitud de lecho de 15,2 cm.

Se aprecia claramente el efecto del caudal sobre la forma de las curvas de rotura. Cuanto mayor es el caudal, mayor es la pendiente de la curva de rotura, por lo tanto, el frente de concentraciones avanza más rápido. Consecuentemente algunos iones de cobalto en disolución no serán capaces de entrar en las partículas del sólido a tiempos de residencia muy bajos, desfavoreciendo la adsorción y disminuyendo la efectividad del lecho. Por el contrario, a caudales más bajos, se favorece la adsorción al ser el tiempo de residencia más elevado: los iones interactúan con el adsorbente del lecho y por lo tanto el frente de concentraciones avanza más lento. También hay que considerar que a mayores caudales, el número de Reynolds aumenta, disminuyendo el tiempo de residencia y por lo tanto la zona de transferencia de materia (Lin et al. 2017); esto se traduce también en que la relación C/C_0 disminuya un 5% cuando el lecho está saturado, siendo de 0,9 en lugar de 0,95, para un caudal volumétrico de 20 mL/min (Banerjee et al. 2017). Este hecho también puede estar influenciado por la elevada porosidad del lecho, la cual hace que este tenga una gran cantidad de volumen vacío sin lecho, disminuyendo la eficiencia del lecho, aspecto por el cual nunca se llegue a alcanzar una saturación completa en el mismo.

Tabla 4.40 tiempos de rotura y saturación de cada ensayo de estudio del caudal volumétrico.

Q (mL/min)	t_R(min)	t_S(min)
20	8	450
30	10	425
50	10	170

Los tiempos de rotura en este caso son semejantes en todos los experimentos realizados a diferentes caudales. El tiempo de saturación disminuye drásticamente con el aumento del caudal volumétrico, incluso un 60 % comparando los estudios realizados a 20 y 50 mL/min. Esto es consecuencia de que a mayores caudales volumétricos, menor es la resistencia a la difusión de materia externa, debido al régimen turbulento de la fase móvil, además el frente de concentraciones avanza más rápido. A su vez, el tiempo de residencia disminuye dentro del lecho, lo cual baja la efectividad del lecho, debido a que no todos los iones de cobalto serán capaces de entrar en las partículas del sólido a tiempos de residencia muy bajos. Por el contrario, a caudales más bajos, se favorece la adsorción al ser el tiempo de residencia más elevado, los iones interactúan con el adsorbente del lecho y por lo tanto el frente de concentraciones avanza más lento, como consecuencia a su vez de un flujo menos turbulento, el cual se aproxima a un flujo pistón (Lin et al. 2017).

Respecto a las capacidades de adsorción para el tiempo de rotura en todos los ensayos realizados para el estudio de la influencia del caudal de la corriente de entrada, no superan a la máxima capacidad de adsorción del mismo adsorbente en discontinuo ($4,8 \pm 0,5$ mg/g), como se puede apreciar en la Tabla 4.35. Esto es consecuencia de un tiempo de contacto bajo entre las dos fases (Weber y Beck 1973) como consecuencia de los elevados caudales de la corriente de entrada, lo cual disminuye considerablemente la eficiencia del lecho (AEP %) (Ver Tabla 4.35).

4.3.2.4. Estudio de variación del tamaño de partícula

El efecto del tamaño de partícula sobre las curvas de rotura se investiga con valores: 2,00-1,18; 1,18-0,71 y 0,71-0,56 mm. En la Tabla 4.33 se representan las condiciones de

experimentación. Las curvas de rotura obtenidas se muestran en la Fig. 4.63. En la Tabla 4.41 se representan los tiempos de rotura y de saturación de cada caso.

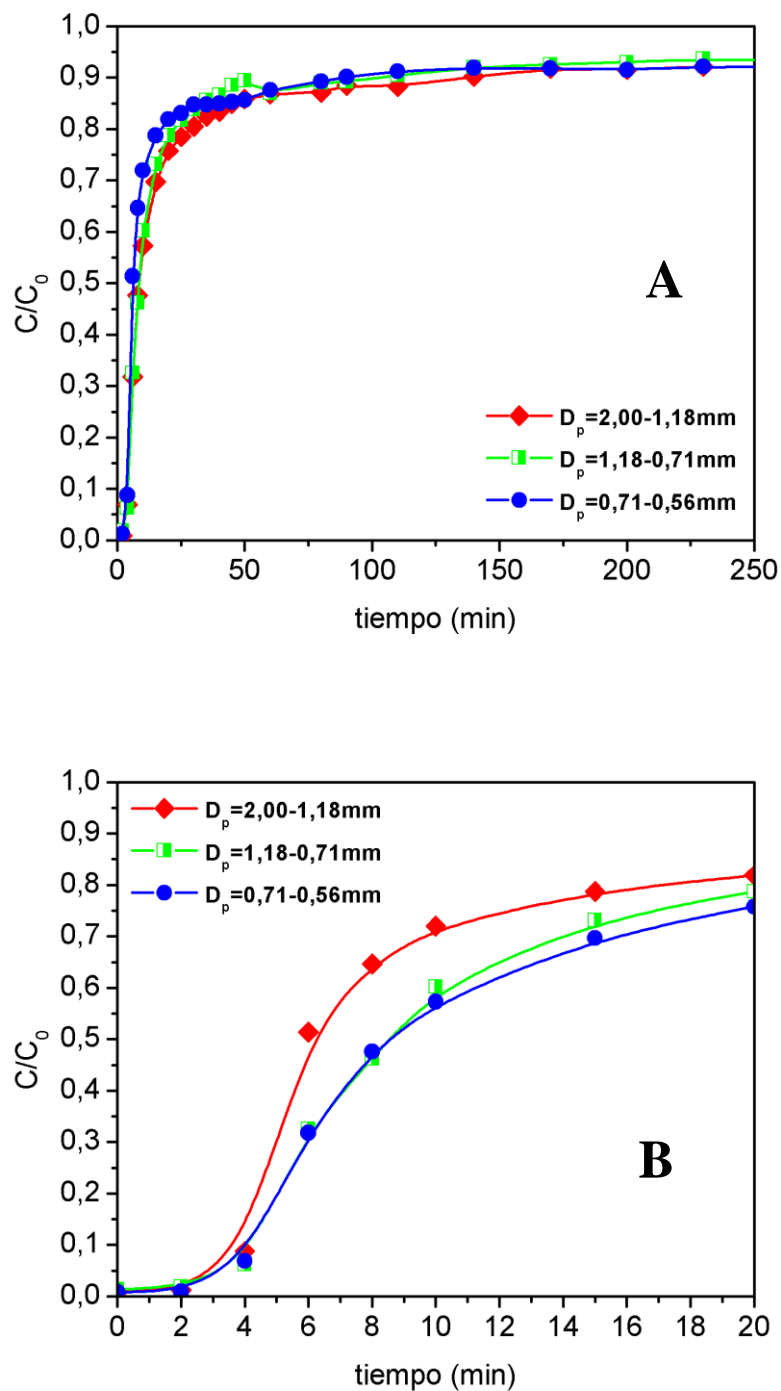


Fig. 4.63 Estudio de la variación del tamaño de partícula sobre las curvas de rotura. A) Hasta saturación. B) Entorno al tiempo de rotura. Condiciones: $[Co^{2+}]$ en la corriente de entrada 20 mg/L, $Q = 20$ mL/min, 2,5 g de adsorbente en el lecho y longitud de lecho de 3,0-3,5 cm.

A priori en la curva de rotura no se aprecian cambios significativos al modificar el diámetro de partícula del lecho. En cambio, hay una diferencia muy sutil en cuanto a la pendiente de la curva de rotura: cuando el tamaño de partícula es menor, la pendiente es mayor, lo cual es indicativo de que se favorece la difusión de materia externa en el lecho (Chern y Chien 2001). Este efecto no es significativo, con lo que se puede considerar incluso despreciable.

Tabla 4.41 tiempos de rotura y saturación de cada ensayo de estudio del tamaño de partícula.

Tamaño de partícula (mm)	t_r(min)	t_s(min)
2,5	4	230
5,0	4	230
7,5	4	230

Como se puede observar, tanto el tiempo de rotura como el de saturación del lecho no dependen de forma significativa del tamaño de partícula, al contrario que el resto de factores estudiados. Esto sugiere que la difusión de materia interna no es un factor limitante, puesto que la curva de rotura es idéntica a pesar de tratarse de tamaños de partícula más pequeños, lo que indica que los centros activos del material son fácilmente accesibles independientemente del tamaño de la partícula. Todo esto se cuantifica con los parámetros del lecho fijo que se exponen en el siguiente apartado.

Como se aprecia en la Tabla 4.35, las capacidades de adsorción en el tiempo de rotura en todos los ensayos realizados, no superan a la máxima capacidad de adsorción del mismo adsorbente en discontinuo ($4,8 \pm 0,5$ mg/g), como consecuencia de un contacto inapropiado entre la fase móvil y el lecho debido a bajos tiempos de contacto (Weber y Beck 1973). Por otra parte, al trabajar en estos ensayos de estudio del tamaño de partícula con una masa de adsorbente en el lecho de 2,5 g, para todos los tamaños de partícula ensayados, la capacidad de adsorción para tiempo de saturación, supera la capacidad de adsorción máxima en discontinuo, ya que además de que operando en lecho se evita la aglomeración de las partículas de adsorbente por interacciones entre ellas, mientras que operando en discontinuo, como se discute en los ensayos de estudio de la dosis de adsorbente, estas tienden a formar aglomerados operando en discontinuo. A su vez, según

la ecuación 4.29, a través de la cual se estima la capacidad de adsorción del lecho, cuanto menor es la masa de adsorbente empleado, mayores capacidades de adsorción se alcanzan, es por ello que únicamente en los ensayos en continuo con menor masa, la capacidad del adsorbente supera a la máxima en discontinuo.

4.3.3. AJUSTE A MODELOS

Existen una serie de modelos que permiten conocer los fenómenos de transporte predominantes en el lecho de adsorción en función del ajuste que ofrezcan, los cuales se exponen en el capítulo 2. “*Introducción*”. Entre los modelos descritos en la introducción de este trabajo, se emplean los modelos de Adams-Bohart (Ecuación 2.14), Thomas (Ecuación 2.17) y Yoon-Nelson (Ecuación 2.15), ya que el modelo de Clark (Ecuación 2.18) se emplea para adsorbentes cuya isoterma de adsorción sea fiel al modelo de Freundlich, hecho que no ocurre en ninguno de los adsorbentes ensayados (Lee et al. 2015). Respecto al modelo de Wolborska (Ecuación 2.16), se emplea en corrientes que tengan concentraciones de adsorbato de al menos 500 mg/L (Wolborska 1989).

Para conocer qué modelo es el que mejor ajusta a los resultados experimentales, en cada uno de los casos se recurre al parámetro RMSE, el cual es indicativo de la desviación de los resultados experimentales respecto a los que proporciona el modelo que se está utilizando. Se representa en la ecuación 4.39.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_{cal})^2}{N}} \quad (4.39)$$

Donde, y_i es el valor del punto experimental, y_{cal} es el valor predicho por el modelo y N es el número de puntos de datos experimentales (Xavier et al. 2018). En la Tabla 4.42 se representan los resultados del ajuste del modelo de Adams-Bohart, Thomas y Yoon-Nelson para cada ensayo realizado.

Tabla 4.42 ajuste a modelos de lecho en cada estudio.

Parámetro	[Co ²⁺] _{entrada} (mg/L)				W(g)			
	10	20	30	40	2,5	5,0	7,5	10
Adams-Bohart								
K_{AB} (L/mg.min)	0,041	0,029	0,019	0,025	0,041	0,012	0,005	0,012
q₀ (mg/g)	96,7	182,3	276,5	200,7	297,1	368,4	647,5	130,2
R²	0,83	0,95	0,86	0,93	0,93	0,80	0,90	0,99
RMSE	0,79	0,26	0,57	0,59	0,33	0,23	0,08	0,05
Thomas								
K_T · 10³ (L/mg.min)	0,75	0,5	0,37	0,3	0,4	0,5	0,65	0,5
q₀ (mg/g)	-101,9	882,8	1389	-905,4	-2069	899,8	1735	1089
R²	0,38	0,42	0,39	0,37	0,22	0,42	0,39	0,53
RMSE	1,28	1,51	1,81	1,78	1,76	1,51	2,09	1,32
Yoon-Nelson								
K_{YN} (min⁻¹)	-0,007	-0,010	-0,011	-0,012	-0,008	-0,01	-0,013	-0,01
θ	-12,0	52,0	54,5	-26,7	-48,7	53,0	143,1	130,0
R²	0,38	0,42	0,39	0,37	0,22	0,42	0,39	0,53
RMSE	1,28	1,51	1,81	1,78	1,76	1,51	2,09	1,32

Parámetro	Q (mL/min)			D _p (mm)		
	20	30	50	2,00-1,18	1,18-0,71	0,71-0,56
Adams-Bohart						
K_{AB} (L/mg.min)	0,012	0,013	0,027	0,041	0,027	0,038
q₀ (mg/g)	130,2	250,4	166,8	293,5	330,1	276,2
R²	0,99	0,97	0,98	0,93	0,95	0,82
RMSE	0,05	0,23	0,36	0,33	0,19	0,50
Thomas						
K_T · 10³ (L/mg.min)	0,50	0,55	0,25	0,4	0,95	0,35
q₀ (mg/g)	1089,0	1073,7	-4607,1	-2069	842,4	-1689,0
R²	0,53	0,55	0,232	0,22	0,32	0,26

RMSE	1,32	1,32	1,20	1,76	1,74	1,72
Yoon-Nelson						
K_{YN} (min⁻¹)	-0,01	-0,011	-0,005	-0,008	-0,019	-0,007
Θ	130,0	85,4	-220,0	-48,7	23,2	-46,4
R²	0,53	0,55	0,232	0,22	0,32	0,26
RMSE	1,32	1,32	1,20	1,76	1,74	1,72

Como se observa en esta Tabla 4.42, el modelo que mejor ajusta es el modelo de Adams-Bohart, el cual se aplica a los puntos anteriores al tiempo de rotura en el lecho. Este modelo considera que la resistencia a la difusión de materia intrapartícula y externa son despreciables, y consecuentemente, la cinética del proceso está controlada por la reacción química superficial entre adsorbato y adsorbente (Bohart y Adams 1920). El buen ajuste de los datos experimentales a este modelo implica que, la difusión de materia no es la etapa limitante del proceso (Lee et al. 2015). Esto es coherente con los resultados mostrados por la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno llevada a cabo durante la caracterización, donde se demuestra que el adsorbente (CH-MCO1), es muy mesoporoso con un diámetro de poro promedio (50 Å) mucho mayor que el diámetro de la esfera de hidratación del cobalto, la cual es 8,46 Å (Pavel et al. 2005), con lo que dicho ion podría entrar por el adsorbente sin ningún impedimento estético.

En cambio, las ampliaciones del modelo anterior, modelos de Thomas y Yoon-Nelson, que se aplican a toda la curva de rotura, no ajustan bien los resultados experimentales. Esto puede deberse a que los perfiles de concentración experimentales no estén totalmente desarrollados, dando lugar a una velocidad de avance del frente de concentración variable (Singh et al. 2009).

El modelo de Thomas no ajusta en ninguno de los casos. Este modelo es una ampliación del modelo de Adams-Bohart, en el que se asume que el flujo del frente de concentración en el lecho es flujo pistón, es decir, que no hay mezcla en la dirección axial, avanzando el frente por la dirección longitudinal (Thomas 1944). De modo que un mal ajuste de todos los resultados, implica que el frente de concentración no sigue un flujo

pistón, y que, por lo tanto, en la adsorción de cobalto empleando CH-MCO1 como adsorbente en lecho, se da el fenómeno de dispersión axial. Esto es coherente con los parámetros del lecho y las bajas eficiencias del mismo, lo cual demuestra que se forman canales preferenciales y que el flujo no es ideal, como consecuencia de la elevada mesoporsidad del material que ocasiona que exista un gran volumen muerto en el interior del lecho, el cual no se aprovecha. El modelo de Yoon-Nelson, tampoco ajusta bien los resultados experimentales, lo cual es coherente con los resultados obtenidos en los experimentos, ya que se trata de un sistema que se aleja de la idealidad debido a fenómenos de transporte de materia no axiales y canales preferenciales. Cabe considerar que el modelo de Yoon-Nelson, se trata de un modelo empírico basado en la adsorción de gases en carbón activado. Este modelo asume que la velocidad con la que disminuye la probabilidad de que una molécula de soluto sea adsorbida es proporcional a la probabilidad de adsorción del adsorbato, considerando despreciable la resistencia al transporte de materia externa e interna (Lee et al. 2015; Mohan et al. 2017).

Cabe destacar a su vez que el aumento en la concentración de cobalto en la corriente de entrada favorece el proceso, ya que como se ha comentado anteriormente la capacidad del lecho de adsorción aumenta. Este aspecto está de acuerdo con el hecho de que un aumento de la concentración del lecho favorece la fuerza impulsora (fuerzas electrostáticas entre adsorbato y adsorbente), aumentando la capacidad; pero en cambio, la dispersión del cobalto en el lecho se escapa de la idealidad, lo que disminuye la constante de velocidad del proceso y a su vez disminuye la ZTM del lecho (Banerjee et al. 2017). De hecho, en estos ensayos, cuando la concentración de la corriente de entrada varía de 10 a 40 mg/L, la constante de velocidad del proceso disminuye un 39 % y la capacidad teórica de adsorción del mismo aumenta al doble. En todos los casos el ajuste al modelo de Adams-Bohart es parecido con un valor de R^2 entorno al 0,9 y un valor de RMSE en torno a 0,5, lo que demuestra que la resistencia a la difusión de materia es despreciable en todos los casos y no se ve influenciada por la mayor concentración de adsorbato, lo cual promueve la dispersión axial y longitudinal del adsorbato en el lecho. En cambio, se aprecia que el ajuste es ligeramente peor para las concentraciones más bajas del estudio (10 y 20 mg/L), lo cual demuestra que, al haber una menor concentración de entrada, la fuerza impulsora disminuye y con ello existe una leve tendencia a la

desviación de este modelo en el que no existe resistencia a la difusión de materia externa e interna.

Respecto a la variación de longitud de lecho, el ajuste al modelo de Adams y Bohart es mejor cuanto mayor es la longitud del lecho, puesto que, con el aumento de la masa del lecho, menor es el valor de RMSE. Debido a que dicho modelo ajusta mejor cuando la resistencia a la difusión de materia externa e interna son despreciables, se puede concluir que a mayor es la longitud del lecho, mayor resistencia hay al transporte de materia externa e interna. Esto es coherente con los parámetros de lecho obtenidos, ya que la ZTM aumenta, lo que implica un aumento de la difusión axial, como consecuencia de una disminución de la resistencia de materia. Esto a su vez hace que la constante de velocidad disminuya un 70 % con el aumento de la longitud del lecho. A su vez un aumento de la longitud del lecho conlleva a un aumento del tiempo de residencia en el lecho (Aziz et al. 2014), pero disminuye la eficiencia del mismo, con lo que la capacidad teórica de adsorción disminuye un 56 %.

La variación del caudal en los ensayos realizados apenas afecta al ajuste, ya que en todos los casos ajusta entorno a un valor de R^2 de 0,98, indicando que en estos ensayos el transporte de materia externa e interna están favorecidos (Bohart y Adams 1920), favoreciendo la dispersión del adsorbente en el lecho. La constante de velocidad disminuye un 50 % y la capacidad teórica de adsorción aumenta un 22%, lo que indica que el proceso se favorece a caudales más elevados, puesto que el número de Reynolds es más elevado, aumentando el régimen turbulento del lecho y por ende disminuyendo la resistencia a la difusión de materia externa (Lin et al. 2017).

Finalmente, respecto a los ensayos de la variación del tamaño de partícula, estos mostraron que cuanto más pequeño es el tamaño de partícula peor es el ajuste al modelo de Adams-Bohart, ya que el valor de RMSE aumenta a tamaños menores, variando de 0,33 a 0,50 y de 0,93 a 0,82 el valor de R^2 , cuando el tamaño de partícula se cambia de 2,00-1,18 a 0,71-0,56 mm, respectivamente. Esto demuestra la tendencia de que, al disminuir el tamaño de partícula, aumenta la resistencia de materia externa, debido a una disminución en la sección de paso de la fase móvil dentro del lecho fijo. En cambio, los valores de la constante de velocidad del proceso y la capacidad teórica de adsorción no presentan cambios tan significativos como en el estudio de la longitud del lecho,

concentración de cobalto o caudal de corriente de entrada. Esto demuestra que, para los tamaños de partícula estudiados, la resistencia a la difusión de materia externa no es la etapa limitante, a pesar de que se aprecia una tendencia a desviarse del modelo de Adams y Bohart con la disminución del tamaño de partícula, lo que implica un ligero aumento en la resistencia a la difusión de materia externa, disminuyendo más lenta la dispersión del adsorbente en el lecho (Bohart y Adams 1920).

4.3.4. ESTUDIO DE LA REGENERACIÓN DEL LECHO Y RECUPERACIÓN DE COBALTO

Con el objetivo de recuperar el cobalto adsorbido en el lecho, se procede a recuperarlo, en base a los estudios realizados en discontinuo. Es interesante realizar estos ensayos, puesto que la etapa de regeneración a escala industrial es vital (Mohan et al. 2017). A pesar de que los resultados muestran que la disolución de HNO_3 a pH 0,5 es la mejor disolución regenerativa, se emplea una disolución de HNO_3 a pH 1,5. De esta manera se evitan problemas de desgaste o corrosión en la instalación. Además, teniendo en cuenta que la adsorción es debida principalmente a fuerzas electrostáticas, hay que considerar que dado el valor del punto isoeléctrico de CH-MCO1 (pH_{PIE} 3,5), a pH 1,5 el material está cargado positivamente, de modo que, basándonos en los estudios preliminares realizados con este material, la disolución empleada valdría para extraer el cobalto que esta previamente adsorbido en el lecho fijo.

Se realizan los ensayos a diferentes caudales de entrada de agua con cobalto durante el proceso de adsorción: 20 y 50 mL/min y posteriormente se regenera el lecho. En estos ensayos el pH de la corriente de salida los primeros minutos se mantiene en torno a 6, y progresivamente fue variando el pH de la corriente de salida del lecho hasta pH 1,5. En la Fig. 4.64 se representa la relación C/C_0 con el tiempo.

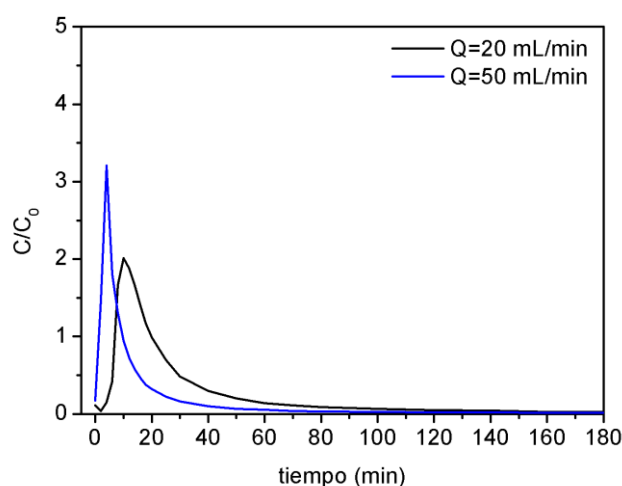


Fig. 4.64 Evolución de la concentración con el tiempo en la regeneración del lecho. Condiciones: $[\text{Co}^{2+}]$ en la corriente de entrada= 20 mg/L, $m_{\text{lecho}}= 5$ g, $L= 7,5$ cm, disolución regenerativa= HNO_3 1,5 pH.

Como se puede observar en la Fig. 4.64, en todos estos casos, el lecho se regenera por completo pasados 120 minutos, siendo la relación C/C_0 menor que el 5% de la concentración de entrada. Lo más destacable es que para tiempos inferiores a 30 minutos, la concentración de la corriente de salida es superior a la concentración de la corriente de agua a tratar (20 mg/L): la concentración de cobalto se multiplica por 2,0 y 4,5, cuando los caudales de disolución regenerativa son 20 y 50 mL/min respectivamente. Esto es debido a que cuanto mayor es el caudal de disolución ácida regenerativa, el pH a lo largo del lecho mantiene la carga superficial del carbón positiva. Esta fuerza impulsora promueve la desorción del Co^{2+} , el cual está adsorbido por atracciones electrostáticas, de modo que el frente de concentraciones tiene una concentración más elevada que la corriente de entrada durante la etapa de adsorción. A su vez, el tiempo en el que sale del lecho el frente de concentraciones es más corto, debido a que, con el caudal, se aumenta la velocidad de paso del fluido, disminuyendo el tiempo de residencia del fluido (Banerjee et al. 2017). El hecho de que se llegue a concentrar en el lecho durante la etapa de regeneración es un buen resultado para su posterior recuperación, ya que una de las principales problemáticas de la recuperación de metales estratégicos como el cobalto, es la pre-concentración de estos metales antes de someterlos a extracción en fase líquida o tratamiento electroquímico (Hassanien et al. 2017).

La eficiencia de la regeneración se estima calculando la masa de cobalto recuperado, la cual se calcula a partir del área bajo la curva de regeneración, ($[\text{Co}^{2+}]$ en la corriente de salida frente al tiempo), y multiplicado por el caudal volumétrico (ecuación 4.40). Con la ecuación 4.41 se estima la eficiencia de la regeneración del lecho.

$$m_R = Q \cdot \int_0^t C_t dt \quad (4.40)$$

$$E_{DES} = \frac{m_R}{q_S \cdot m} \cdot 100 \quad (4.41)$$

Donde Q (mL/min) es el caudal de la corriente de entrada al lecho, m_R (mg) es la masa de cobalto recuperado, C_t (mg/L) es la concentración de cobalto en la corriente de salida a tiempo “t”, E_{DES} (%) es la efectividad de desorción del lecho y m (g) es la masa del lecho (Xavier et al. 2018). En la Tabla 4.43 se representan los resultados obtenidos de eficiencias y masa de Co^{2+} recuperado del lecho, para un caudal de disolución regenerativa de 20 mL/min.

Tabla 4.43 resultados de eficiencia de regeneración.

Q(mL/min)	m_R(mg)	E_{DES}(%)
20	17	90

La eficiencia de la adsorción del lecho está en torno al 90 %, con lo que se puede considerar una regeneración prácticamente completa y eficiente empleando disoluciones ácidas en lecho, lo cual está en consonancia con los resultados obtenidos en los ensayos en discontinuo. Es posible que la regeneración no sea completa debido a que el caudal sea demasiado elevado, lo que disminuye el tiempo de residencia (Banerjee et al. 2017). En cambio, en estos ensayos, no se puede trabajar a caudales inferiores con la bomba peristáltica usada. A su vez, los caudales ensayados permiten obtener volumen suficiente de muestra sin que esta se tenga que aplicar un factor de dilución elevado para medirlo en el equipo de absorción atómica, esto permite llevar a cabo la medida disminuyendo el error experimental.

A su vez, para un estudio más exhaustivo de esta etapa, se recoge todo el volumen de salida del lecho durante la regeneración, para tres caudales de alimentación ensayados (20, 30 y 50 mL/min), y durante los 30 primeros minutos, ya que el frente de concentración de cobalto sale del lecho prácticamente por completo antes de ese tiempo. De este modo se estima la cantidad de cobalto recuperada (mg), puesto que se conoce la concentración de cobalto y el volumen de la disolución recogida. En la Fig. 4.65 se representa la cantidad de cobalto recuperado para cada uno de los tres ensayos realizados en la recuperación del cobalto previamente adsorbido en el lecho.

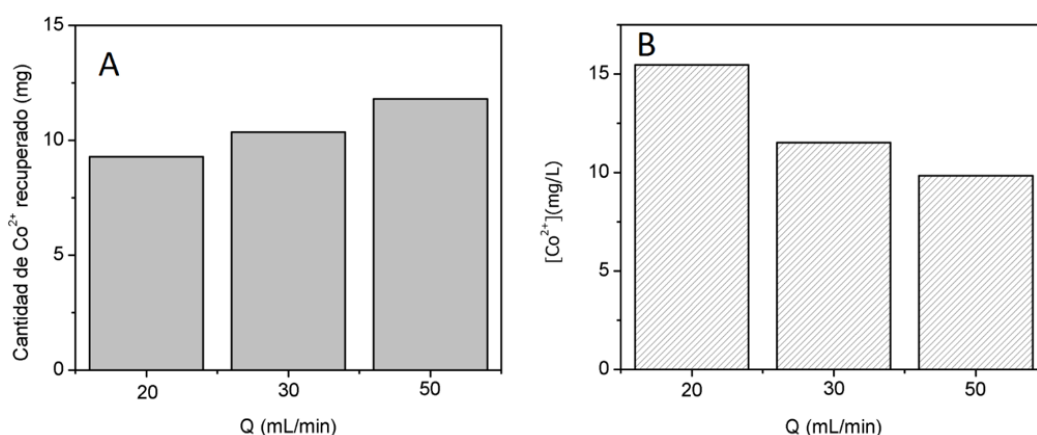


Fig. 4.65 cobalto recuperado en cada ensayo de regeneración. A) En mg B) [Co²⁺] en la corriente de salida. [Co²⁺] en la corriente de entrada= 20 mg/L, m_{lecho}= 5 g, L= 7,5 cm, disolución regenerativa= HNO₃ 1,5 pH.

Cómo se puede observar en la Fig. 4.65, cuando se regenera el lecho con caudales crecientes de disolución regenerativa, la concentración de cobalto en la disolución recogida a la salida de la columna disminuye, pero la cantidad de cobalto recuperado aumenta. En concreto, comparando los estudios de regeneración a caudal de 20 y 50 mL/min, al aumentar el caudal alimentado, la concentración disminuye un 36 % y la cantidad de Co²⁺ recuperado aumenta un 27 %. La disminución en la concentración con el aumento del caudal en la disolución que resulta de la regeneración, es debida a que, con el aumento del caudal, el cobalto en la corriente de salida se diluye más. A pesar de esto, la cantidad de cobalto recuperado es mayor a mayores caudales, lo cual es debido a que a mayores caudales, aumenta el número de Reynolds y por lo tanto la zona de transferencia de materia, con lo que disminuye la resistencia a la difusión de materia externa (Lin et al. 2017), a su vez, cuanto mayor es el caudal, mayor cantidad de

disolución regeneradora ha pasado por el lecho, consecuentemente el frente de concentraciones avanza más rápido. A su vez, el aumento de la cantidad de Co^{2+} recuperada, se debe al aumento de la fuerza impulsora, ya que al estar en contacto el lecho con mayor cantidad de disolución regenerativa a pH 1,5, se favorece que todo el lecho se cargue positivamente, facilitando la desorción de todo el cobalto adsorbido.

La concentración del volumen de efluente tras la regeneración no llega ni siquiera superar los 20 mg/L de cobalto de la disolución de entrada, a pesar de que para tiempos inferiores a 30 minutos, la concentración de cobalto a la salida aumente considerablemente. Con lo que para concentrar el cobalto a escala industrial habría que tomar la salida del lecho en tiempos más concretos o proceder a la vaporación de la corriente de salida del lecho para concentrar el Co^{2+} en la disolución.

4.3.5. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN SUCESIVOS

La efectividad de la reutilización de los ciclos sucesivos se ha estimado evaluando la capacidad de adsorción de Co^{2+} del lecho en ensayos sucesivos, considerando que la capacidad de adsorción del primer ciclo es el 100 % (Xavier et al. 2018), de acuerdo a la ecuación 4.42. En la Fig. 4.66 se representa la evolución de la capacidad de adsorción del lecho en ensayos sucesivos.

$$E_{A-D} = \frac{q_{ci}}{q_{c1}} \cdot 100 \quad (4.42)$$

Donde $E_{A-D}(\%)$ es la efectividad de adsorción-desorción de cada ciclo, q_{c1} (mg/g) es la capacidad de adsorción en el primer ciclo y q_{ci} (mg/g) es la capacidad de adsorción en el ciclo “i” de adsorción-desorción.

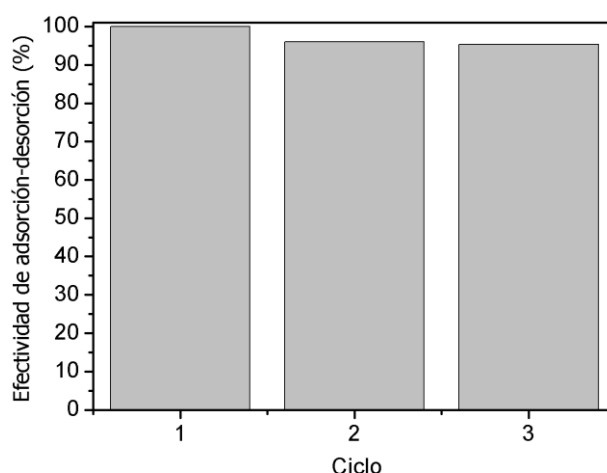


Fig. 4.66 Evolución de la capacidad de adsorción en ensayos sucesivos. Condiciones: $[\text{Co}^{2+}]$ en la corriente de entrada= 20 mg/L, $m_{\text{lecho}}= 5 \text{ g}$, $L= 7,5 \text{ cm}$, disolución regenerativa= HNO_3 1,5 pH.

Como se puede observar en la Fig. 4.66, la capacidad de adsorción del lecho disminuye menos de un 5 % al cabo de 3 ciclos sucesivos de adsorción-desorción. En el primer y el segundo ciclo, disminuye un respectivamente un 4 y un 5 %, valores muy cercanos entre sí, incluso se podría asumir que en el segundo ciclo disminuye ligeramente su capacidad y no disminuye más con ciclos sucesivos. Esto demuestra que este adsorbente (CH-MCO1), tiene la capacidad de volver a ser reutilizado sin que ello implique cambios en la capacidad del lecho. Este descenso, aunque pequeño, es debido a que la regeneración del lecho no es completa (Xavier et al. 2018), como se vio anteriormente, ya que la efectividad de desorción del lecho (E_{DES}) es del 90 %. Aún a pesar de eso, la reutilización del lecho es viable.

Las causas de estas elevadas efectividades en la reutilización del lecho estriban en el mecanismo de adsorción de Co^{2+} en CH-MCO1, la cual se da a través de fuerzas electrostáticas. Estos enlaces son débiles y permiten una mejor regeneración del adsorbente (Yu et al. 2012).

4.4. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmad AA, Hameed BH (2010) Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J Hazard Mater* 175:298–303. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.003
- Aziz ASA, Manaf LA, Man HC, Kumar NS (2014) Column dynamic studies and breakthrough curve analysis for Cd(II) and Cu(II) ions adsorption onto palm oil boiler mill fly ash (POFA). *Environ Sci Pollut Res* 21:7996–8005. doi: 10.1007/s11356-014-2739-5
- Bahri Z, Rezai B, Kowsari E (2016) Selective separation of gallium from zinc using flotation: Effect of solution pH value and the separation mechanism. *Miner Eng* 86:104–113. doi: 10.1016/j.mineng.2015.12.005
- Banerjee M, Bar N, Basu RK, Das SK (2017) Comparative study of adsorptive removal of Cr(VI) ion from aqueous solution in fixed bed column by peanut shell and almond shell using empirical models and ANN. *Environ Sci Pollut Res* 24:10604–10620. doi: 10.1007/s11356-017-8582-8
- Barczak M, Michalak-Zwierz K, Gdula K, et al (2015) Ordered mesoporous carbons as effective sorbents for removal of heavy metal ions. *Microporous Mesoporous Mater* 211:162–173. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.03.010
- Barrett EP, Joyner LG (1951) Determination of Nitrogen Adsorption-Desorption Isotherms. *Anal Chem* 23:791–792. doi: 10.1021/ac60053a032
- Bautista RG (2003) Processing to obtain high-purity gallium. *Jom* 55:23–26. doi: 10.1007/s11837-003-0155-2
- Bohart GS, Adams EQ (1920) SOME ASPECTS OF THE BEHAVIOR OF CHARCOAL WITH RESPECT TO CHLORINE. 1. *J Am Chem Soc* 42:523–544. doi: 10.1021/ja01448a018
- Chen C, Gao J, Yan Y (1998) Observation of the type of hydrogen bonds in coal by FTIR. *Energy and Fuels* 12:446–449. doi: 10.1021/ef970100z
- Chern J, Chien Y (2001) Adsorption Isotherms of Benzoic Acid onto Activated Carbon and Breakthrough Curves in Fixed-Bed Columns. 36:3775–3780

- Fanning PE, Vannice MA (1993) A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon N Y* 31:721–730. doi: 10.1016/0008-6223(93)90009-Y
- Figueiredo JL (2013) Functionalization of porous carbons for catalytic applications. *J Mater Chem A* 1:9351. doi: 10.1039/c3ta10876g
- Freundlich H (1906) Over the adsorption in solution. *Phys Chem Soc* 40:1361–1368
- Fuertes AB, Nevskaya DM (2003) Control of mesoporous structure of carbons synthesised using a mesostructured silica as template. *Microporous Mesoporous Mater* 62:177–190. doi: 10.1016/S1387-1811(03)00403-7
- Geankoplis CJ (1980) Transport processes and unit operations. *AIChE J* 26:331–332. doi: 10.1002/aic.690260236
- Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J Chem Soc* 846:3973–3993. doi: 10.1039/jr9600003973
- Gómez JM, Romero MD, Fernández TM, Díez E (2012) Immobilization of β -glucosidase in fixed bed reactor and evaluation of the enzymatic activity. *Bioprocess Biosyst Eng* 35:1399–1405. doi: 10.1007/s00449-012-0728-y
- Hassanien MM, Mortada WI, Kenawy IM, El-Daly H (2017) Solid Phase Extraction and Preconcentration of Trace Gallium, Indium, and Thallium Using New Modified Amino Silica. *Appl Spectrosc* 71:288–299. doi: 10.1177/0003702816654166
- Hesse M, Meier H, Zeeh B (1999) Métodos espectroscópicos en Química orgánica
- Hinz C (2001) Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* 99:225–243. doi: 10.1016/S0016-7061(00)00071-9
- Ho YS (2006) Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater* 136:681–689. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043
- Jarvie ME, Hand DW, Bhuvendralingam S, et al (2005) Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic

- chemicals in the presence of background organic matter. *Water Res* 39:2407–2421. doi: 10.1016/j.watres.2005.04.023
- Kang HN, Kim KY, Kim JY (2013) Recovery and purification of indium from waste sputtering target by selective solvent extraction of Sn. *Green Chem* 15:2200–2207. doi: 10.1039/c3gc40589c
- Krishnan KA, Anirudhan TS (2008) Kinetic and equilibrium modelling of cobalt(II) adsorption onto bagasse pith based sulphurised activated carbon. *Chem Eng J* 137:257–264. doi: 10.1016/j.cej.2007.04.029
- Kyzas GZ, Deliyanni EA, Matis KA (2016) Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobaltions removal by adsorption. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 490:74–83. doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.11.038
- Langmuir I (1917) The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *J Am Chem Soc* 39:1848–1906. doi: 10.1021/ja02254a006
- Lee CG, Kim JH, Kang JK, et al (2015) Comparative analysis of fixed-bed sorption models using phosphate breakthrough curves in slag filter media. *Desalin Water Treat* 55:1795–1805. doi: 10.1080/19443994.2014.930698
- Lin X, Huang Q, Qi G, et al (2017) Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Sep Purif Technol* 174:222–231. doi: 10.1016/j.seppur.2016.10.016
- Lindqvist-Reis P (2000) Structure of solvated metal ions: Solution and crystal structure of gallium, indium, scandium, yttrium, lanthanum and calcium ions with water and non-aqueous oxygen donor solvents
- Lupi C, Pasquali M (2018) Waste Processing and Recycling in Mineral and Metallurgical Industries IV
- McCabe L, Smith JC, Harriot P (1993) Unit operations of chemical engineering. *Chem. Eng. Sci.* 6:287
- Mohan S, Singh DK, Kumar V, Hasan SH (2017) Modelling of fixed bed column containing graphene oxide decorated by MgO nanocubes as adsorbent for Lead(II) removal from water. *J Water Process Eng* 17:216–228. doi:

10.1016/j.jwpe.2017.03.009

Nightingale ER (1959) Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. *J Phys Chem* 63:1381–1387. doi: 10.1021/j150579a011

Pakuła M, Walczyk M, Biniak S, Świątkowski A (2007) Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead(II) or iron(III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbons. *Chemosphere* 69:209–219. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.028

Pavel C, Vuono D, Asaftei I, et al (2005) Study of the thermal dehydration of metal-exchanged ETS-10 titanosilicate. *Stud Surf Sci Catal* 158:805–812. doi: 10.1016/S0167-2991(05)80416-1

Peng W, Li H, Liu Y, Song S (2017) A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *J Mol Liq* 230:496–504. doi: 10.1016/j.molliq.2017.01.064

Pradhan BK, Sandle NK (1999) Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon N Y* 37:1323–1332. doi: 10.1016/S0008-6223(98)00328-5

Pretsch E, Buhlmann P, Badertscher M (2009) Structure Determination of Organic Compounds. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg

Purnomo CW, Kesuma EP, Perdana I, Aziz M (2018) Lithium recovery from spent Li-ion batteries using coconut shell activated carbon. *Waste Manag* 79:454–461. doi: 10.1016/j.wasman.2018.08.017

Puvvada GVK, Chandrasekhar K, Ramachandrarao P (1996) Solvent extraction of gallium from an Indian Bayer process liquor using Kelex-100. *Miner Eng* 9:1049–1058. doi: 10.1016/0892-6875(96)00097-0

Qiu H, Lv L, Pan B, et al (2009) Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ A* 10:716–724. doi: 10.1631/jzus.A0820524

Redlich O, Peterson D (1959) A useful adsorption isotherm. *J Phys Chem* 63:1024

Roosen J, Mullens S, Binnemans K (2017a) Chemical immobilization of 8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinoline on chitosan-silica adsorbent materials

- for the selective recovery of gallium from Bayer liquor. *Hydrometallurgy* 171:275–284. doi: 10.1016/j.hydromet.2017.05.026
- Roosen J, Mullens S, Binnemans K (2017b) Multifunctional Alginate-Sulfonate-Silica Sphere-Shaped Adsorbent Particles for the Recovery of Indium(III) from Secondary Resources. *Ind Eng Chem Res* 56:8677–8688. doi: 10.1021/acs.iecr.7b01101
- Rouquerolt J, Avnir D, Fairbridge CW, et al (1994) Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl Chem* 66:1739–1758. doi: doi:10.1351/pac199466081739
- Ruhl AS, Altmann J, Zietzschmann F, et al (2014) Integrating micro-pollutant removal by powdered activated carbon into deep bed filtration. *Water Air Soil Pollut* 225:1–12. doi: 10.1007/s11270-014-1877-1
- Ryoo R, Joo SH, Jun S, et al (2001) Ordered mesoporous carbon molecular, sieves by templated synthesis: the structural varieties. 2991:150. doi: 10.1016/S0167-2991(01)81244-1
- Salto Moncayo JA, Isaura J (2018) Caracterización de la acidez de suelos volcánicos del Ecuador y su respuesta al encalado
- Seitz L, Haas C, Noack M, Wieprecht S (2018) From picture to porosity of river bed material using Structure-from-Motion with Multi-View-Stereo. *Geomorphology* 306:80–89. doi: 10.1016/j.geomorph.2018.01.014
- Sips R (1950) On the structure of a catalyst surface II. *J Chem Phys* 18:1024–1026
- Sugashini S, Begum KMMS (2013) Optimization using central composite design (CCD) for the biosorption of Cr(VI) ions by cross linked chitosan carbonized rice husk (CCACR). *Clean Technol Environ Policy* 15:293–302. doi: 10.1007/s10098-012-0512-3
- Tan P, Sun J, Hu Y, et al (2015) Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. *J Hazard Mater* 297:251–260. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.068
- Thomas HC (1944) Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. *J Am Chem Soc* 66:1664–1666. doi: 10.1021/ja01238a017

- Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., et al (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 87:1051–1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117
- Tóth J (1994) Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations. *J Colloid Interface Sci* 163:299–302. doi: 10.1006/jcis.1994.1107
- Vassilis IJ (2010b) Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment-Part I: modeling fundamentals and hydraulics analysis. *J Eng Stud Res* 16:29–41
- Vassilis IJ (2010a) Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment - Part II: Scale-up and approximate design methods. *J Eng Stud Res* 16:42–50
- Vieira MGA, Gimenes ML, Da Silva MGC (2009) Modelling of the process of adsorption of nickel in bentonite clay. *Chem Eng Trans* 17:421–426. doi: 10.3303/CET0917071
- Weber WJ, Beck CB (1973) Physicochemical processes for water quality control. *AIChE J* 19:413–413. doi: 10.1002/aic.690190245
- Weber WJ, Morris JC (1963) Kinetic of adsorption on carbon from solution. *J Sanit Eng Div Am Soc Civ Eng* 89:31–60
- Wolborska A (1989) Adsorption on activated carbon of p-nitrophenol from aqueous solution. *Water Res* 23:85–91. doi: 10.1016/0043-1354(89)90066-3
- Wood SA, Samson IM (2006) The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geol Rev* 28:57–102. doi: 10.1016/j.oregeorev.2003.06.002
- Wu Z, Webley PA, Zhao D (2010) Comprehensive study of pore evolution, mesostructural stability, and simultaneous surface functionalization of ordered mesoporous carbon (FDU-15) by wet oxidation as a promising adsorbent. *Langmuir* 26:10277–10286. doi: 10.1021/la100455w
- Xavier ALP, Adarme OFH, Furtado LM, et al (2018) Modeling adsorption of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new

carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption. *J Colloid Interface Sci* 516:431–445. doi: 10.1016/j.jcis.2018.01.068

Yakout SM, Elsherif E (2010) Batch kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of strontium from aqueous solutions onto low cost rice-straw based carbons. *Carbon - Sci Technol* 3:144–153

Yu F, Wu Y, Li X, Ma J (2012) Kinetic and thermodynamic studies of toluene, ethylbenzene, and m -xylene adsorption from aqueous solutions onto KOH-activated multiwalled carbon nanotubes. *J Agric Food Chem* 60:12245–12253. doi: 10.1021/jf304104z

5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Como principal conclusión, cabe destacar que los carbones mesoporosos sintetizados en el laboratorio son adsorbentes muy eficaces y versátiles, ya que poseen una elevada capacidad de adsorción para los tres metales estratégicos estudiados (cobalto, galio e indio), llegando incluso a disponerse en multicapa sobre el adsorbente, y describiendo isothermas de tipo H-4 de alta afinidad. Estos materiales permiten alcanzar unas cinéticas de adsorción muy rápidas, llegándose al equilibrio en 15 minutos, debido a la amplitud de sus diámetros de poro promedio. La adsorción de las especies catiónicas en carbones mesoporosos activados es debida a fuerzas electrostáticas. Por otro lado, los ciclos sucesivos de adsorción-desorción, muestran que la capacidad apenas se ve influida, disminuyendo menos de un 5% para cinco ciclos sucesivos. Adicionalmente, los resultados expuestos en este trabajo permiten concluir que:

- La funcionalización de los carbones mesoporosos sintetizados permite obtener grupos oxigenados, sobre todo de grupos fenólicos, en su superficie, lo cual resulta clave para llevar a cabo la adsorción de iones metálicos en disolución.
- La aglomeración con quitosán tiene un efecto despreciable sobre la capacidad de adsorción de los materiales (disminuye menos de un 5 %), que siguen conservando una gran mesoporosidad en su estructura.
- Tanto el aumento del pH y de la fuerza iónica disminuyen notablemente el proceso de adsorción de los tres metales estratégicos sobre los carbones mesoporosos sintetizados, debido a la naturaleza de la adsorción, la cual está regida por interacciones electrostáticas.
- El empleo de disoluciones ácidas permite la recuperación de los cationes metálicos previamente adsorbidos sobre carbones mesoporosos, alcanzándose una elevada recuperación a tiempos cortos. A su vez, la disminución de la proporción de disolución regeneradora permite la pre-concentración de los iones adsorbidos, facilitando su posterior recuperación.
- Los carbones mesoporosos no ofrecen buena selectividad en la adsorción de cationes en disolución acuosa.

- Operar en lecho fijo con el carbón aglomerado CH-MCO1 para adsorber cobalto, permite alcanzar capacidades semejantes a las obtenidas en discontinuo, incluso superándolas bajo ciertas condiciones de lecho.
- De acuerdo al modelo de Adams-Bohart, no existen resistencias a la difusión de materia externa e interna significativas en el lecho de adsorción. Sin embargo, la elevada porosidad del lecho de adsorción da lugar a que haya mucho volumen muerto, lo que disminuye la efectividad del lecho.
- El lecho estudiado no permite alcanzar eficiencias del lecho elevadas, consecuencia de la elevada porosidad del material, lo cual causa un gran volumen muerto. Con lo que para optimizar la operación en lecho fijo es conveniente trabajar con adsorbentes menos porosos o a caudales más bajos.
- La regeneración del lecho empleando una disolución regeneradora de HNO_3 pH 1,5 es prácticamente viable, ya que se alcanza una eficiencia de regeneración del 90 %.
- La reutilización del lecho es totalmente viable, ya que la capacidad de adsorción del mismo en tres ensayos sucesivos de adsorción-desorción, disminuye menos de un 5%.

6. RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, se proponen las siguientes recomendaciones para trabajos futuros en esta línea de investigación.

- Mejorar la selectividad del adsorbente, a través de la modificación de la química superficial del mismo.
- Analizar el proceso de adsorción en discontinuo y en lecho fijo de simulaciones de aguas reales procedentes de la industria electrónica, y de extracción del zinc, debido a la presencia de cobalto y de indio en las aguas residuales procedentes de esta industria.
- Llevar a cabo estudios de adsorción en lecho fijo con un material adsorbente que no tenga una porosidad tan elevada, ya que esto disminuye la eficiencia del lecho de adsorción debido al elevado volumen muerto de estos materiales.
- Realizar estudios en más detalle sobre el empleo del lecho fijo como etapa de pre-concentración para la recuperación de Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} .
- Realizar estudios en serie de adsorción y recuperación de estos metales en lecho fijo, combinado con una unidad de extracción en fase líquida o tratamiento electroquímico para la recuperación de Co^{2+} , Ga^{3+} e In^{3+} .